

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES
D'ALLIAGES DE METAUX DE TRANSITION SUPRACONDUCTEURS
AU MOYEN DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
mention Physique

par

Pierre DESCOUTS

de MILLAU (Aveyron), FRANCE

Thèse N° 1636

GENEVE

1973

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES
D'ALLIAGES DE METAUX DE TRANSITION SUPRACONDUCTEURS
AU MOYEN DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
mention Physique

par

Pierre DESCOUTS

de MILLAU (Aveyron), FRANCE

Thèse N° 1636

GENEVE

1973

La faculté des Sciences, sur le préavis du professeur
G.J.BENE, directeur de thèse, et d'une commission composée
des professeurs M.PETER, J.MULLER et J.FRIEDEL (Faculté
des Sciences d'Orsay), autorise l'impression de la présente
thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y
sont énoncées.

GENEVE, le 20 Décembre 1973

Le Doyen
Jean MULLER

Thèse N^o 1636



Ce travail a été effectué au laboratoire de RMN du DPMC de l'Université de GENEVE.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur le Professeur G.J.BENE qui m'a accueilli dans son groupe de Recherches et qui m'a toujours témoigné sa confiance.

Je dois remercier également MM. les Professeurs J.FRIEDEL, J.MULLER, M.PETER, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Ce travail a bénéficié d'une collaboration étroite des autres membres du groupe RMN, notamment le Dr.J.L.PAGE et B.PERRIN ainsi qu'A.DUPANLOUP dont l'assistance technique a été particulièrement précieuse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

A.TREYVAUD a effectué les mesures de susceptibilité magnétique, C.SUSZ a fabriqué certains échantillons et effectué des mesures de T_c , le Dr.R.FLUKIGER a effectué des mesures de T_c , H.JONES les mesures de H_{C2} et le Pr.F.HEINIGER des mesures de T_c et de chaleur spécifique, je les en remercie.

Je dois remercier tout particulièrement le Pr.F.HEINIGER et le Dr.E.BUCHER pour les fructueuses discussions que nous avons eu au cours de cette étude qu'ils ont en grande partie suggérée. J'ai bénéficié également de très intéressantes discussions avec le Pr.A.J.FREEMAN et la plupart de mes collègues du DPMC et de l'Institut de Cristallographie.

Cette étude a été d'autre part l'occasion de contacts très formateurs avec le groupe RMN du Pr.AVERBUCH à Grenoble et celui du Dr.H.ALLOUL à la faculté des Sciences d'Orsay.

Ce travail a pu être effectué dans de bonnes conditions grâce aux différents services techniques de l'Ecole de Physique que je tiens à remercier.

Cette étude a bénéficié du soutien matériel du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0002

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	7
CHAPITRE II - ETUDE PAR RMN DES ALLIAGES VANADIUM RUTHENIUM DE STRUCTURE B2	15
CHAPITRE III - ETUDE PAR RMN DES COMPOSES INTERME- TALLIQUES La_3In ET La_3Ti	81
CONCLUSION	147
ANNEXE	151
REPERTOIRE DES TABLEAUX	173
REPERTOIRE DES FIGURES	174

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) s'est révélée comme un outil intéressant pour étudier les interactions hyperfines dans les solides et fournir ainsi des informations importantes sur leurs propriétés électroniques. Elle a pu être avantageusement utilisée dans l'étude des métaux et alliages de transition où elle fournit des informations sur les variations locales de densité d'états ~~après~~ des différentes espèces d'atomes et complète ainsi les informations macroscopiques obtenues à partir de mesures comme la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique.

Les paramètres de RMN qui nous intéressent pour cette étude sont : le déplacement de Knight (K), la largeur (ΔH) et la forme des spectres d'absorption et le temps de relaxation spin-réseau (T_1).

Le déplacement de Knight est défini comme le changement relatif de la fréquence de résonance du noyau dans les métaux et alliages par rapport à sa valeur atomique. Dans les métaux et alliages de transition, dans l'approximation des liaisons fortes, K est essentiellement la somme de trois termes : le terme de contact-s (K_s), positif et indépendant de T, le terme de polarisation de cœur (K_{cp}) négatif et pouvant varier avec T, le terme orbital (K_{vv}) due à la contribution orbitale à la susceptibilité, également positif et généralement indépendant de T. Ces différents termes pouvant se mettre sous la forme ⁽¹⁾

$$K_i = (\mu_B N)^{-1} H_{hfs}^i \chi_i \quad (1)$$

où μ_B et N sont respectivement le magnéton de Bohr et le nombre d'Avogadro, χ_i les différentes contributions paramagnétiques à la susceptibilité et H_{hfs}^i les champs hyperfins correspondants (en Oe/ μ_B).

La largeur et la forme des spectres d'absorption résulte des interactions dipolaires entre les noyaux, des interactions quadrupolaires entre les noyaux et les gradients de champ électrique et des variations locales de déplacement de Knight.

Le temps de relaxation nucléaire spin-réseau est déterminé par les trois interactions hyperfines qui contribuent au déplacement de Knight. Dans l'approximation des liaisons fortes et pour des électrons sans interaction, les différentes contributions au taux de relaxation $R = (T_1 T)^{-1}$ peuvent se mettre sous la forme ⁽¹⁾

$$R_i = (T_1 T)_i^{-1} = (4\pi/\hbar) (\gamma_n \hbar)^2 k_B \left[H_{hfs}^{(i)} N_i(0) \right]^2 F_i \quad (2)$$

γ_n est le rapport gyromagnétique nucléaire, $H_{hfs}^{(i)}$ les champs hyperfins appropriés (en Oe/ μ_B), $N_i(0)$ les densités d'états des électrons -s, -p ou -d à la surface de Fermi (par direction de spin), les F_i sont les facteurs de réduction pour les contributions p ou d ($F_s=1$) provenant de leur dégénérescence orbitale à la surface de Fermi.

Nous voyons d'après les expressions (1) et (2) que le déplacement de Knight K et le taux de relaxation spin-réseau R peuvent nous fournir des informations sur la densité d'états à la surface de Fermi, au site observé et des renseignements sur la valeur des champs hyperfins du noyau étudié.

Nous présentons dans cette dissertation les résultats d'une étude que nous avons effectuée au moyen de la RMN, d'une part sur les alliages V-Ru de structure ordonnée de type B2 (CsCl) et d'autre part sur le La_3In et le La_3Tl de structure Cu_3Au ainsi que sur quelques phases dérivées de ces composés binaires telles que $La_3X_{1-y}X'_y$ et La_3XC .

Les propriétés électroniques et magnétiques des métaux et alliages de transition ont été beaucoup étudiées ces der-

nières années et on a découvert une certaine régularité dans leur comportement en fonction du nombre d'électrons de valence par atome (e/a). Ainsi le coefficient de chaleur spécifique électronique γ croît dans les phases cubiques de transition jusqu'à un maximum pour $\frac{e}{a} \approx 6.4$ plus prononcé dans les métaux $-3d$ ⁽²⁾. Dans le système V-Ru, la phase cubique devient instable avant que γ ait atteint son maximum et la distorsion tétragonale qui apparaît entraîne une brusque variation de γ et de la température de transition supraconductrice T_c dans un domaine étroit de concentration près de 50 at% de Ru ⁽³⁾. Ce comportement a été attribué à une déformation de type Jahn-Teller ⁽³⁾. En fait la phase cubique ordonnée (B2) devient instable à basse température à partir de 45.5 at% Ru, concentration à partir de laquelle apparaît une transformation martensitique ⁽⁴⁾. La distorsion relativement faible de la maille lors de cette transformation ($\approx 6\%$) entraîne une variation très importante des propriétés électroniques de ces alliages ($>50\%$) et la disparition de la supraconductivité au dessus de 0,4 K ⁽⁵⁾. Ce comportement a été attribué à l'existence d'une transition électronique accompagnant la transformation martensitique et se traduisant par une forte réduction de la densité d'état des électrons $-d$ à la surface de Fermi ⁽⁵⁾.

Faisant suite à une étude générale du système V-Ru par RMN ⁽⁶⁾ nous présentons au chapitre II de cette dissertation une étude de la phase B2 au voisinage de 50 at% Ru. Cette étude nous a permis de montrer que les propriétés locales au site Vanadium suivaient le même comportement que la résistivité et la susceptibilité magnétique et d'estimer la variation de densité d'état des électrons $-d$ à la surface de Fermi, lors de la transformation martensitique, à $\approx 45\%$ au site V. Nous avons montré également qu'une variation du même ordre de grandeur existe entre la

phase désordonnée c.c et la phase ordonnée B2 et interprété nos résultats à la lumière de calculs de structure de bande récents sur des composés de métaux de transition de structure CsCl⁽⁷⁾.

Les composés La_3In et La_3Tl ont une température de transition supraconductrice T_c relativement élevée, 10.4°K pour La_3In ⁽⁸⁾ et 8.95°K pour La_3Tl ⁽⁹⁾ et présentent un certain nombre de propriétés remarquables, caractéristiques des supraconducteurs à couplage fort⁽¹⁰⁾. Ils sont tous deux caractérisés par une forte chaleur spécifique électronique et par une susceptibilité magnétique pratiquement identique et fortement dépendante de la température⁽¹⁰⁾. Le La_3In et le La_3Tl constituent d'autre part une matrice intéressante pour l'étude des impuretés magnétiques dans les supraconducteurs^(11,12). Les carbures perovskites La_3XC ont des propriétés très différentes de celles de la phase La_3X correspondante, il semble en particulier que leur structure soit plus stable et ils ne sont pas supraconducteurs au dessus de 1°K .

Au chapitre III de cette dissertation nous présentons l'étude par RMN des composés La_3In et La_3Tl qui a permis de mettre en évidence une forte variation du déplacement de Knight K^{In} du noyau In^{115} dans La_3In et K^{Tl} des isotopes Tl^{205} et Tl^{203} dans La_3Tl avec la température. Dans les deux cas, le déplacement de Knight, faiblement positif à la température ambiante, $K^{\text{In}} = +0.058\%$ et $K^{\text{Tl}} = +0.319\%$, devient négatif à basse température, juste au dessus de T_c on a $K^{\text{In}} = -0.177\%$ et $K^{\text{Tl}} = -0.273\%$.

Nous avons également observé que dans le La_3In , (T_1T) décroît linéairement avec T . Ces résultats ont été analysés à partir d'un modèle de bande simple et corrélés avec les résultats de susceptibilité magnétique. Le comportement de K^{In} , K^{Tl} et χ_m associé à la forte valeur de γ dans ces

composés permet de penser qu'ils ont une structure de bandes électroniques très semblable et que le niveau de Fermi est situé près d'un pic élevé dans la courbe de densité d'états des électrons ρ . L'étude par RMN des alliages $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ a montré que la densité d'états locale aux sites In et Tl pouvait varier fortement sans affecter les propriétés générales de l'alliage (χ et T_c pratiquement inchangés). Ceci suggère que les propriétés supraconductrices du La_3In et du La_3Tl proviennent essentiellement du Lanthane et soutient l'hypothèse d'une corrélation avec le La cfc sous pression⁽¹³⁾. Cette étude souligne également le parallélisme entre ces composés de structure Cu_3Au et les composés Al5 à haut T_c . Dans les carbures perovskites La_3XC , le déplacement de Knight K^X est nettement plus positif que dans le binaire correspondant, et pratiquement indépendant de la température ce qui supporte l'idée qu'il s'agit de composés ternaires ayant peu de rapports avec le composé binaire correspondant⁽¹⁴⁾.

Avant les chapitres II et III que nous venons de présenter nous indiquerons rapidement au chapitre I les techniques expérimentales que nous avons utilisé. En Annexe nous présentons une nouvelle analyse des résultats de RMN dans les alliages $\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x$ de structure cubique (x de 0 à 0,5).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.NARATH, in Hyperfine Interaction Ed.A.J.FREEMAN
R.B.FRANKEL (1967)
- 2 - F.HEINIGER, E.BUCHER, J.MULLER, Phys.Kond.Mat.
1, 225 (1963)
- 3 - R.FLUKIGER, F.HEINIGER, J.MULLER 11 th conf.L.T.P.
St Andrews (1968)
- 4 - M.MAREZIO, P.DERNIER, C.W.CHU Phys.Rev.
B4, 2825 (1971)
- 5 - C.W.CHU, E.BUCHER, A.S.COOPER, J.P.MAITA
Phys.Rev. B4, 320 (1971)
- 6 - P.DESCOUTS, Thèse de spécialité LYON (1970)
(non publiée)
- 7 - J.YAMASHITA, S.ASANO. Prog.Theor.Phys.
48, 2119 (1972)
- 8 - B.T.MATTHIAS, V.B.COMPTON, E.CORENZWIT,
J.Phys.Chem.Sol.29, 295 (1968)
- 9 - E.BUCHER, J.P.MAITA, A.S.COOPER
Phys.Rev.B6, 2709 (1972)
- 10 - F.HEINIGER, E.BUCHER, J.P.MAITA, P.DESCOUTS
Phys.Rev.B (oct.73)
- 11 - R.P.GUERTIN, J.E.CROW, R.D.PARKS
Phys.Rev.Lett.16, 1095 (1966)
- 12 - H.JONES; ØFISCHER, G.BONGI, A.TREYVAUD,
Solid State com.10, 927 (1972)
- 13 - T.F.SMITH, H.L.LUO, J.Phys.Chem.Sol.
28,569 (1967)
- 14 - H.NOVOTNY, Proc.7th.Rare Earth.Res.Conf.
309 (1968)

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 1 - SPECTROMETRE CONTINU
 - 2 - METHODE DE MESURE CONTINUE
 - 3 - SPECTROMETRE PULSE ET TECHNIQUE DES MESURES PULSEES
 - 4 - CRYOGENIE
 - 5 - BIBLIOGRAPHIE
-

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons essentiellement effectué des mesures de déplacement de Knight par la méthode continue et des mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 par la méthode des échos de spin.

Les installations expérimentales que nous avons utilisé pour ces mesures ont été réalisées en collaboration avec M.BERNAS-SON et J.L.PAGE et avec l'assistance technique d'A.DUPANLOUP, nous allons brièvement les présenter dans ce chapitre.

La préparation des échantillons ayant des caractères particuliers dans chaque système sera indiquée dans le chapitre correspondant.

1 - SPECTROMETRE CONTINU

Les mesures de RMN continue ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à bobines croisées WIDE-LINE VARIAN V-4200B qui est représenté sur la figure I.1 et dont le diagramme d'ensemble est schématisé sur la figure I.2. Il s'agit d'un spectromètre standard travaillant entre 2 et 16 MHz avec un électro-aimant 12" Varian V-3600 fournissant un champ maximum de 17Koe. Pour travailler à basse température nous avons construit des cannes de mesure, dont une est visible sur la figure I.1, utilisant également des bobines croisées mais un système de compensation électronique mis au point par DRAIN⁽¹⁾

Les sondes de mesures basses températures comprennent, un blindage extérieur en laiton et un support en araldite sur lequel sont enroulées sur deux parties différentes mobiles l'une par rapport à l'autre les enroulements d'émission et de réception. Un blindage électrostatique entre l'émission et la réception permet d'éliminer les fuites capacitives. L'enroulement de compensation est bobiné sur le même support que l'émission. Nous pouvons voir ces sondes sur la figure I.3. Leur particula-

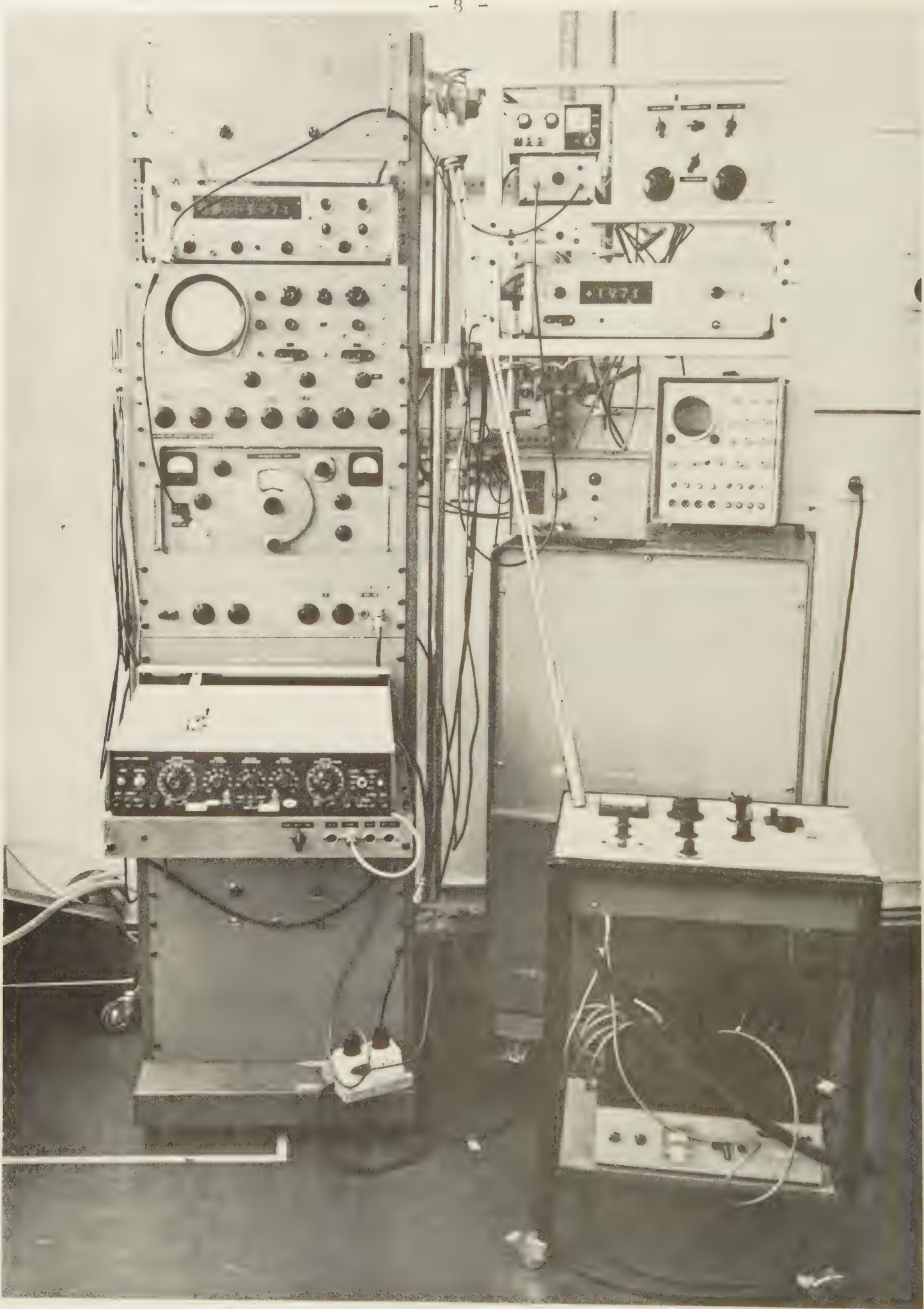


FIGURE - I.I

* Spectromètre Varian et système de mesure à basse température.

DIAGRAMME D'ENSEMBLE DU SPECTROMÈTRE A BOBINES CROISÉES

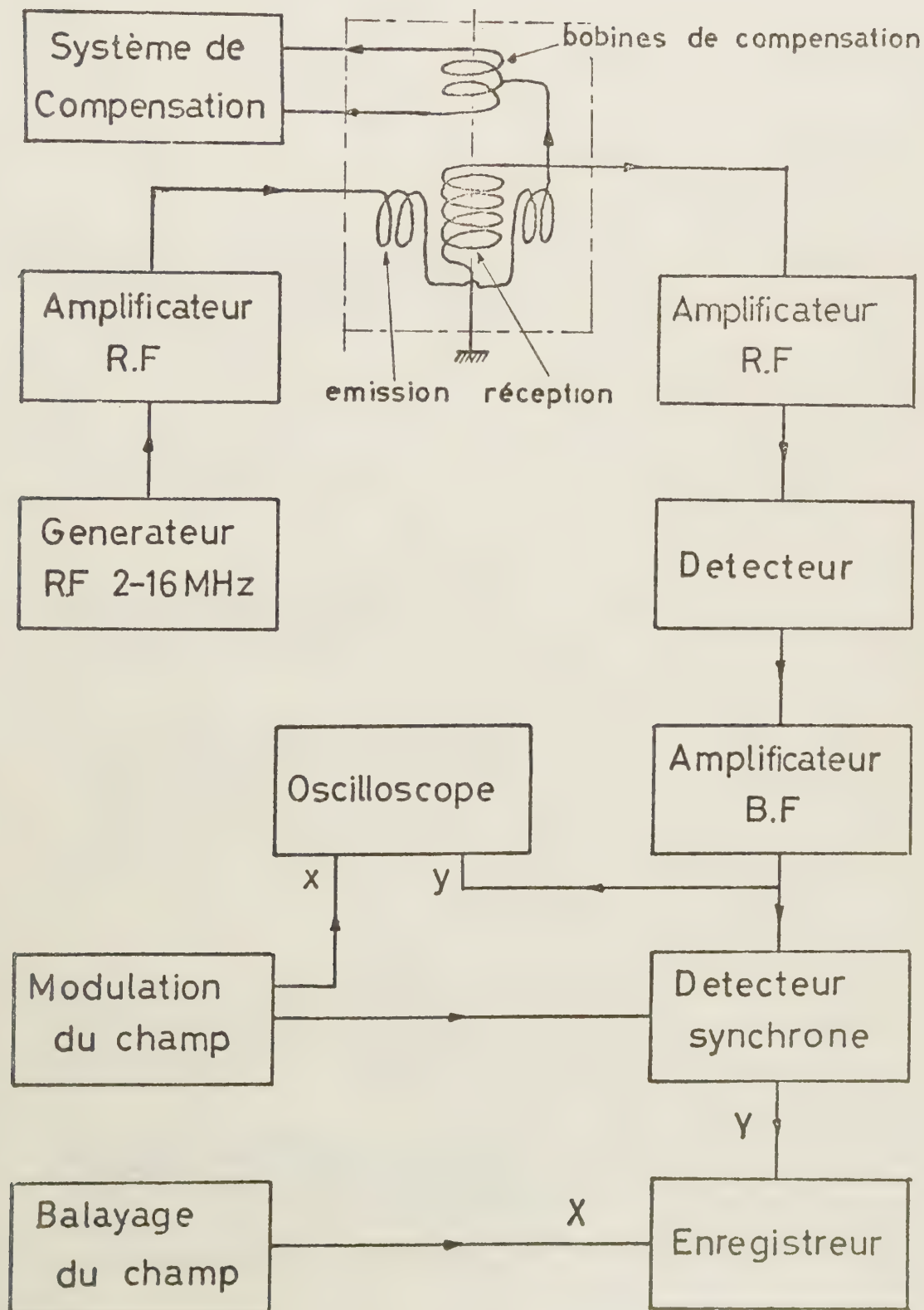


FIGURE - I. 2

rité d'être enfichables sur la canne pour permettre le changement de gamme de fréquence de mesure. Dans le cas de signaux faibles nous avons utilisé un accumulateur de signaux CAT 400B qui permet d'augmenter le rapport signal/bruit proportionnellement à la racine carrée du nombre de balayages.

2 - METHODE DE MESURE CONTINUE

Nous effectuons les mesures de RMN à fréquence fixe, en modulant le champ magnétique H_0 qui est balayé sur des intervalles de quelques Oe à quelques kOe suivant la largeur du signal observé. L'étalonnage du champ magnétique nécessaire à chaque mesure pour la détermination du déplacement de Knight est effectué à l'aide d'un petit spectromètre auxiliaire de type WATKINS POUND⁽²⁾ qui sert à mesurer la résonance du proton ou du Deutérium suivant le champ où l'on travaille. Le déplacement de Knight est alors déterminé par la relation

$$K = \frac{H_{\text{ref}} - H_{\text{met}}}{H_{\text{ref}}}$$

le champ de référence étant souvent calculé à partir de la table Varian ce qui peut entraîner une erreur minime sur la détermination absolue du déplacement de Knight mais n'entache en rien les variations observées sur le même noyau.

3 - SPECTROMETRE PULSE ET TECHNIQUE DES MESURES PULSEES

Les mesures de T_1 ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre pulsé de type Clark⁽³⁾ construit en partie au laboratoire, représenté sur la figure I.4 et dont le schéma est reporté sur la figure I.5. Il fonctionne entre 2 et 16MHz et utilise des sondes de mesures à bobines croisées construites selon le même principe que celles du spectromètre continu.

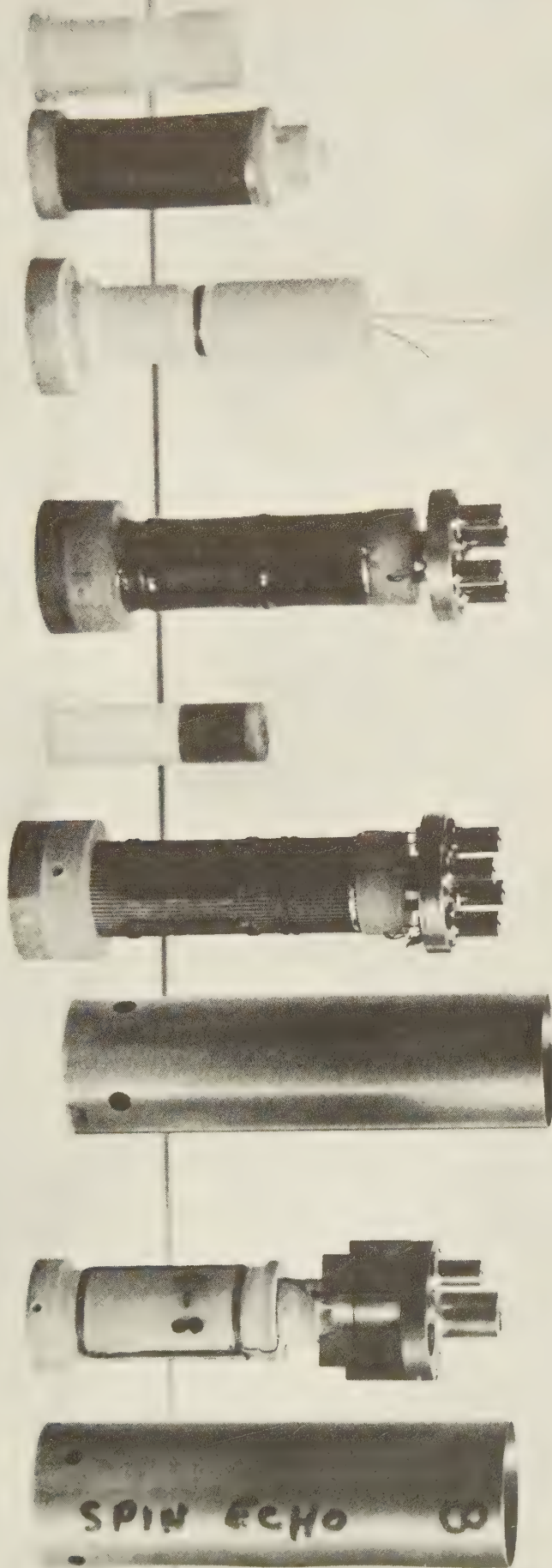


FIGURE - I. 3

* Bobines croisées pour
mesure à basse température.

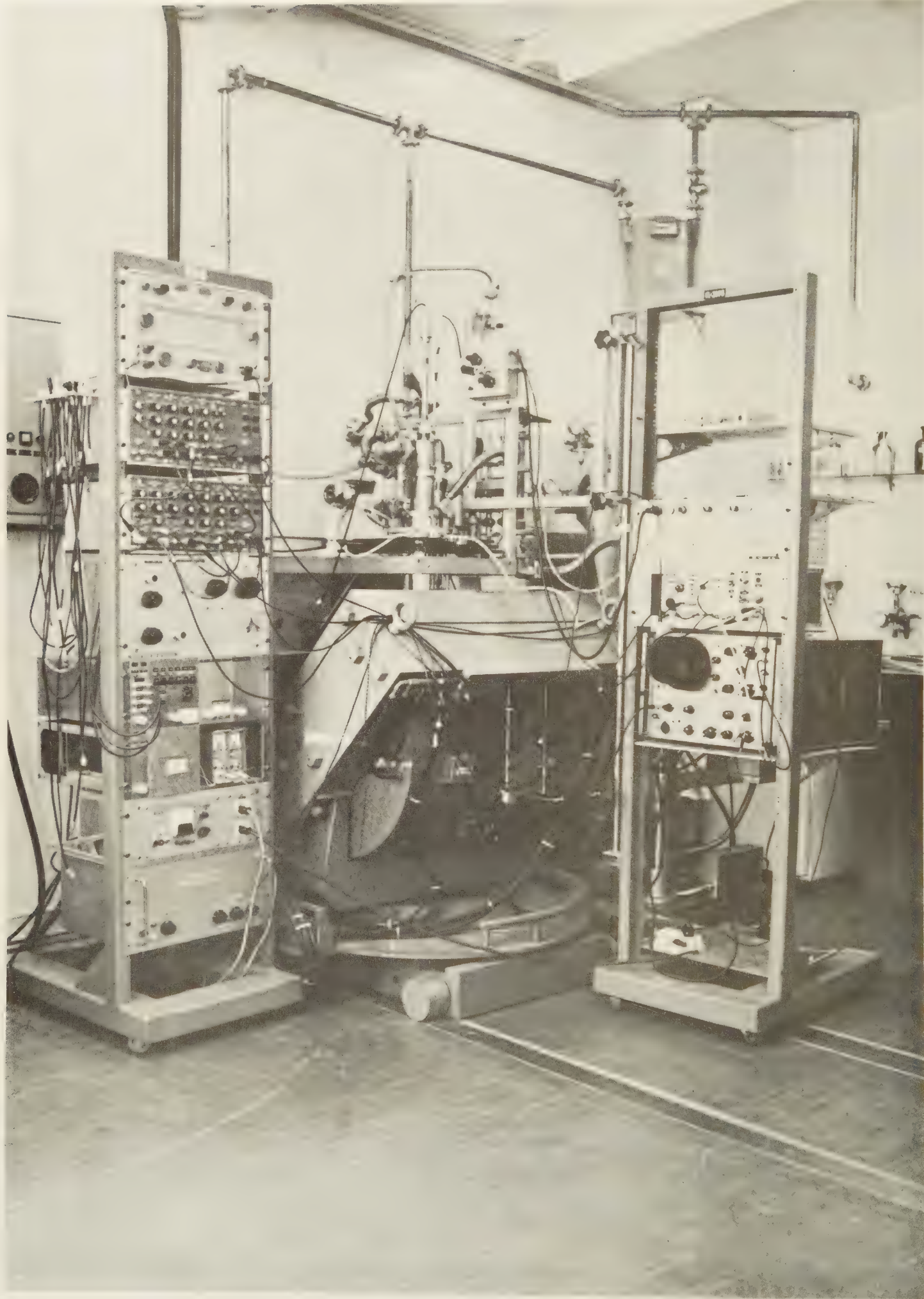


FIGURE - I. 4

* Spectromètre pulsé en fonctionnement
avec l'aimant Varian.

La mesure de T_1 est effectuée à partir de la variation de l'amplitude de l'écho après deux impulsions de mesures suivant après un temps τ variable un train d'impulsions permettant de saturer la résonance. La détermination de l'amplitude de l'écho se fait soit avec un intégrateur box-car soit avec un enregistreur rapide BIOMATION 802 couplé à un accumulateur de signaux NICOLET 1072.

4 - CRYOGENIE

Les mesures à températures variables sont effectuées dans un cryostat métallique à hélium liquide ayant une enceinte avec un gaz d'échange. Un enroulement de chauffage en fil de constantan placé au sommet des sondes permet de réguler la température à l'aide d'une régulation Thor. Le contrôle de température se fait par un thermocouple et une résistance Allen-Bradley placés dans la sonde sous le support de l'échantillon. La précision de nos mesures est limitée par le fait que nos échantillons en poudre sont scellés sous 200 Torr d'Hélium gaz dans une ampoule en quartz ou en araldite et ne sont par conséquent pas directement en contact avec le fluide cryogénique.

5 - BIBLIOGRAPHIE

- 1- L.E.DRAIN, Discussion Faraday Soc 19, 200 (1955),
Rev. Sci. Instr. 43, 1648 (1972)
- 2- G.D.WATKINS, R.V.POUND, Phys. Rev. 82, 343 (1951)
- 3- W.G. CLARK, Rev. Sci. Instr. 35, 316 (1964)

CHAPITRE II

ETUDE PAR RMN DES ALLIAGES VANADIUM-RUTHENIUM DE STRUCTURE B2.

INTRODUCTION

A - GENERALITES SUR LES ALLIAGES VANADIUM-RUTHENIUM

- 1 - ALLIAGES DE TRANSITION A BASE DE VANADIUM
- 2 - RESULTATS DE RMN SUR L'ENSEMBLE DU SYSTEME V-Ru
- 3 - TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DANS LA PHASE
B2 (Cs Cl)

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MESURES PRELIMI- NAIRES

C - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRI- ETES RMN

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- a/- Forme des signaux de RMN continue
- b/- Déplacement de Knight et taux de relaxation
spin-réseau

2 - ANALYSE DES RESULTATS

- a/- Interprétation des signaux observés
- b/- Analyse de K et de R

D - ETUDE PAR RMN DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

- 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX
- 2 - ANALYSE DES RESULTATS

E - CONCLUSION

F - BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les métaux de transition sont caractérisés par une bande d partiellement remplie et généralement une forte densité d'états au niveau de Fermi, ce qui leur procure des propriétés extrêmement intéressantes du point de vue du magnétisme et de la supraconductivité. Ceci explique qu'ils aient donné lieu ainsi que leurs alliages à de nombreuses études en particulier en chaleur spécifique, susceptibilité magnétique et RMN pour déterminer leurs propriétés électroniques. Dans l'approximation de la liaison étroite, un modèle de bande rigide a permis dans de nombreux cas d'interpréter d'une manière satisfaisante les résultats obtenus pour γ (coefficient de chaleur spécifique électronique), χ (susceptibilité magnétique) K (déplacement de Knight) et $(T_1 T)^{-1}$ (taux de relaxation nucléaire spin-réseau). (22,23-25,7) γ présente généralement un minimum prononcé pour un nombre d'électrons par atome $e/a \cong 6,0$, encadré par deux maxima pour $e/a \cong 4,7$ et $6,4$ ⁽¹⁾. Cependant dans un certain nombre d'alliages on observe avant que le rapport e/a atteigne la valeur de $6,4$ correspondant à un maximum de γ , une brusque diminution de ce paramètre dans un domaine étroit de concentration.

C'est le cas justement du système V-Ru où γ croît fortement dans la phase ordonnée B2 (CsCl) entre 35 et 45 at% de Ru ($6,05 < e/a < 6,35$) puis chute brusquement à 50 at % avec l'apparition de la phase tétragonale-B2 comme l'ont montré R. FLUKIGER et al ⁽²⁴⁾ qui ont attribué ce comportement à une déformation du type JAHN-TELLER. La température de transition supraconductrice T_c suit la même variation avec une valeur de $4,0^\circ\text{K}$ à 45 at% Ru ⁽²⁴⁾ alors que $T_c < 0,17^\circ\text{K}$ ⁽³²⁾ pour un échantillon $V_{50}Ru_{50}$ dans la phase tétragonale-B2. C.W.CHU et al ⁽²⁹⁾ et M.MAREZIO et al ⁽³⁰⁾ ont montré qu'en fait la diminution de γ et T_c commençait dans la phase B2 à partir de 45,5 at%Ru avec l'apparition d'une transformation martensitique dans les échantillons à une température T_K dépendant

fortement de la concentration. Ils ont montré que cette transformation s'accompagnait d'une rapide augmentation de la résistivité ρ , d'une diminution de la susceptibilité magnétique χ_m et d'une augmentation du déplacement de Knight K^V sur un échantillon $V_{51}Ru_{49}$, dans un domaine étroit de température au cours du refroidissement. Les auteurs ont pensé qu'à la transformation martensitique était associée une transition électronique caractérisée par une forte diminution de la densité d'états d et analogue à la transition antiferromagnétique observée dans le Cr et ses alliages.

Après avoir fait l'étude générale par RMN du système V-Ru^(19 20), il nous a donc semblé intéressant d'étudier d'une manière plus complète la stabilité de la phase B2 vis à vis de l'ordre ainsi que la transformation martensitique pour essayer de relier les propriétés électroniques locales au site Vanadium avec l'instabilité structurale de ces composés.

Au cours de ce chapitre II nous présentons donc l'étude par RMN des alliages V-Ru de structure B2. Dans un premier paragraphe (A) nous présentons les résultats déjà obtenus sur le système V-Ru en comparaison avec les autres alliages V-X ainsi que ceux obtenus sur la transformation martensitique dans la phase B2. Dans le paragraphe B nous indiquons la préparation de nos échantillons ainsi que les résultats de quelques mesures préliminaires. En C nous étudions l'influence du traitement thermique sur les propriétés de RMN dans la phase B2 et en D les conséquences de la transformation martensitique sur ces mêmes propriétés. Dans la conclusion qui fait l'objet du paragraphe E nous faisons la synthèse de nos résultats à la lumière de travaux récents de calculs de structure de bandes sur les phases CsCl⁽³³⁾ qui montrent l'intérêt qu'il y aurait à faire une telle étude théorique sur VRu pour mieux comprendre la nature de la transformation martensitique ainsi que les conditions de stabilité de la phase B2.

A - GENERALITES SUR LES ALLIAGES VANADIUM-RUTHENIUM

1 - ALLIAGES DE TRANSITION A BASE DE VANADIUM

Les éléments de transition de la série 3d et de la série 4d donnent avec le Vanadium des solutions solides cubiques centrées qui, par suite de leurs intéressantes propriétés magnétiques, ont donné lieu à de nombreuses études en chaleur spécifique^(1,2), susceptibilité magnétique⁽³⁻⁷⁾ et spectroscopie d'émission X⁽⁸⁾.

Le noyau V^{51} possède d'autre part un fort moment magnétique (5,139 magnétons nucléaires) et bien qu'il ait un spin de 7/2, un moment quadrupolaire électrique relativement faible ; il a en outre une abondance naturelle voisine de 100%, ce qui explique qu'il ait permis de nombreuses investigations en RMN sur les alliages cubique centrés à base de Vanadium : V-Al⁽⁵⁾, V-Ti^(3,9), V-Cr^(3,10,11,21), V-Mn^(7,12-14), V-Fe^(4,15), V-Co⁽¹⁶⁾, V-Ni⁽¹⁶⁾, V-Nb^(3,6), V-Tc^(3,17,18).

Notre groupe de RMN dans les métaux au DPMC de l'école de Physique de Genève a étudié le système V-Ru dans son ensemble avant d'approfondir l'exploration de la phase CsCl^(19,20).

L'étude systématique des alliages V-X a montré que leur comportement pouvait être décrit au moyen d'un modèle de bande rigide à deux bandes : une bande-s plate et ayant une faible densité d'état partiellement recouverte par une bande-d avec une densité d'états plus élevée, les deux étant traversées par le niveau de Fermi.

.../...

Le paramètre généralement utilisé pour comparer les propriétés de ces différents alliages est le nombre moyen d'électrons par atome (e/a), en considérant uniquement les électrons extérieurs à la dernière couche pleine (3p ou 4p selon le cas).

L'intérêt de ce modèle est illustré par les travaux de C.H.CHENG et al^(22,23) qui ont trouvé un comportement très voisin de ces composés en ce qui concerne le coefficient de chaleur spécifique électronique γ avec un minimum vers $e/a \cong 6,0$ et un maximum vers $e/a \cong 6.5$ pouvant être associé à un pic de densité d'états.

Les mesures de R.FLUKIGER et al⁽²⁴⁾ montrent que le V-Ru a un comportement analogue (fig.II.1). On remarquera cependant que le maximum de γ a lieu pour 45 at% de Ru ($e/a = 6.35$) du fait de l'apparition au delà de cette concentration d'une transformation martensitique à basse température sur laquelle nous reviendrons plus loin.

La validité du modèle de bande rigide est également confirmée par les résultats des mesures de susceptibilité magnétique sur ces alliages V-X. La concordance des résultats des mesures de χ à la température ambiante pour les alliages V-Cr, V-Mn, V-Tc, V-Fe, V-Co et V-Ni est très bonne pour e/a de 5,0 à 5,6 comme l'ont montré B.G.CHILDS et al⁽²⁵⁾. Le système V-Ru s'intègre parfaitement dans cette série d'alliages comme nous pouvons le voir sur la figure II.2, que nous avons tirée du travail de E.VON MEERWALL et D.S.SCHREIBER⁽⁷⁾ et sur laquelle nous avons reporté les résultats des mesures de A.TREYVAUD⁽¹⁹⁾ sur le système V-Ru.

Les déviations que nous observons au modèle de bande rigide peuvent être en partie attribuées à des effets

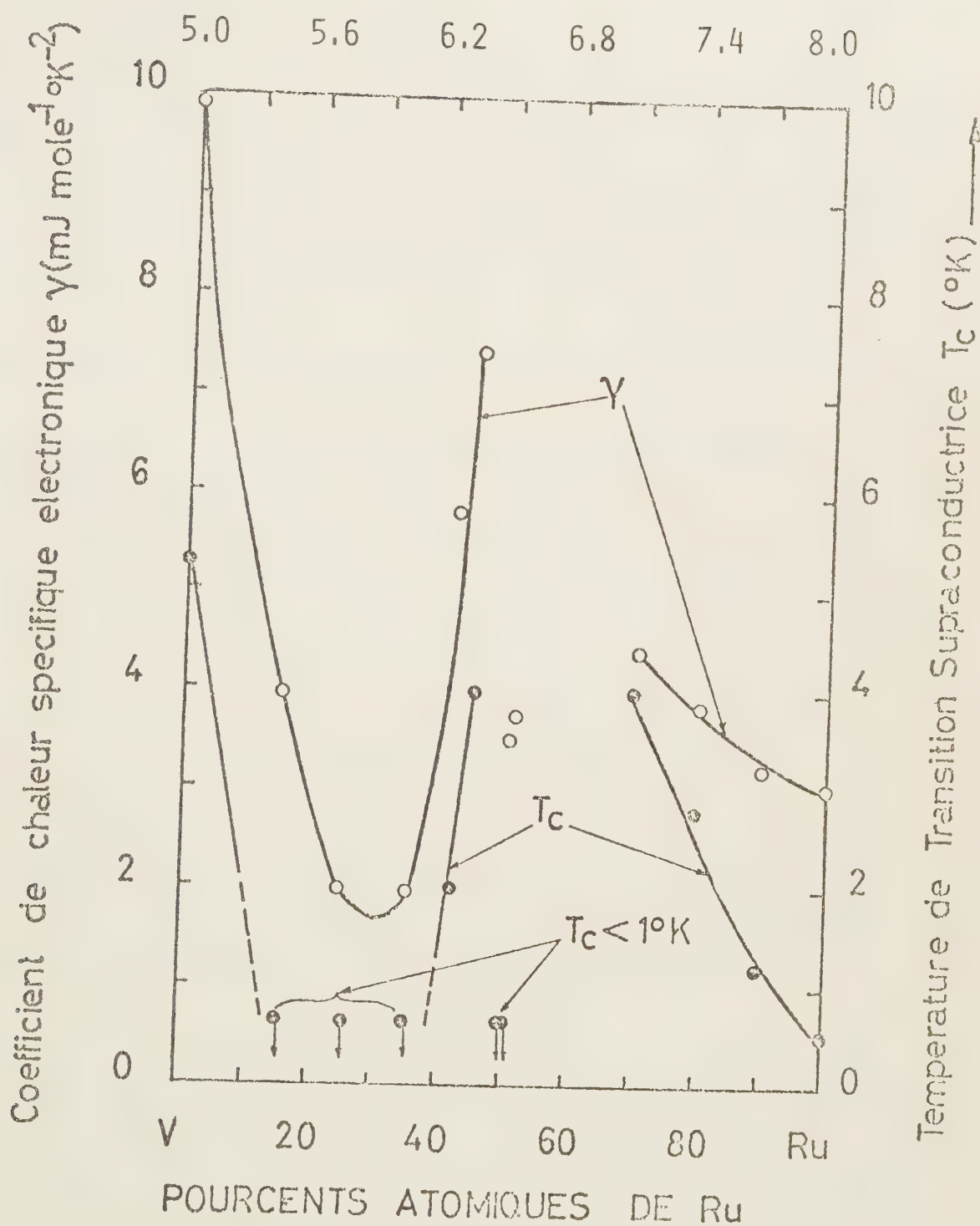


FIGURE II.1- Variation du coefficient de chaleur spécifique électronique γ , et de la température de transition supraconductrice T_c des alliages V-Ru en fonction de la composition.
(R.FLUKIGER et al⁽²⁴⁾)

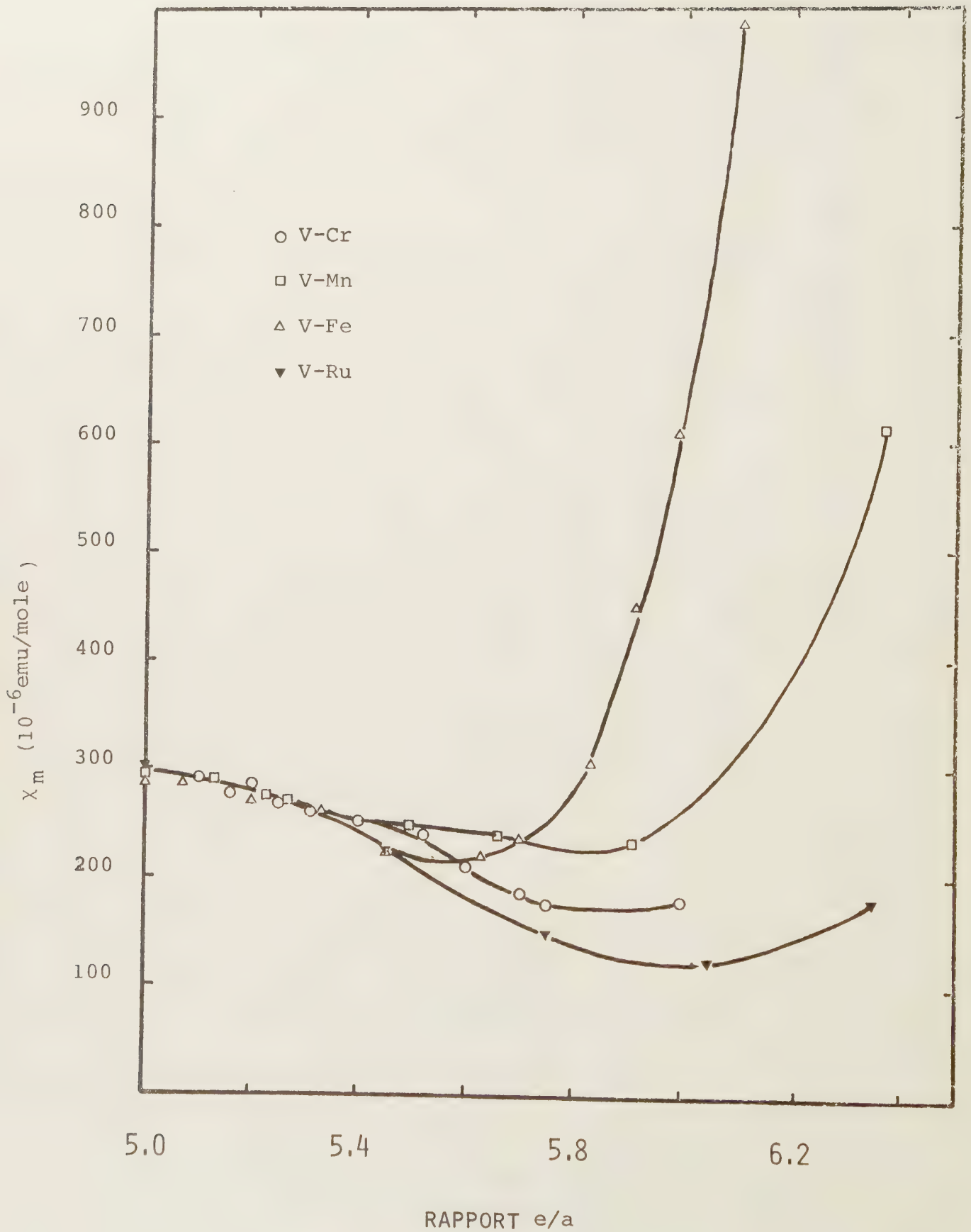


FIGURE II.2- Variation de la susceptibilité magnétique à la température ambiante en fonction du nombre moyen d'électrons par atome e/a dans les alliages V-X (d'après E.VON MEERWALL (7) et A. TREWHAUGH (19)).

d'écrantage de l'excès de charge nucléaire ΔZ entre le solvant et le soluté. Comme nous le verrons, ces effets sont d'autant plus importants que ΔZ est grand. Pour les fortes concentrations en soluté d'autre part la structure de bande de l'alliage change par rapport à celle du solvant pur et les déviations au modèle de bande rigide sont encore plus grandes.

2 - RESULTATS DE RMN SUR L'ENSEMBLE DU SYSTEME V-Ru

Le diagramme de phase du système V-Ru a été exploré par E. RAUB et W. FRITZCHE⁽²⁸⁾ entre 1100°C et 1600°C.

Ils ont trouvé que quand on augmentait la concentration en Ruthénium les alliages avaient successivement les structures cubique centrée, Cs Cl cubique (B2), CsCl tétragonal (tétragonal B2) et hexagonal compact.

Nous rappellerons dans ce paragraphe les principaux résultats que nous avons obtenus sur les alliages V-Ru à l'exclusion des anomalies associées à la phase B2 (cubique et tétragonale). Nous comparerons surtout les résultats que nous avons obtenus sur le système V-Ru avec ceux obtenus sur les autres alliages V-X dans la phase cubique centrée.

Nous avons tout d'abord effectué dans ces alliages par la méthode continue, des mesures du déplacement de Knight en fonction de la composition. Les résultats obtenus dans la phase cubique centrée ont pu être analysés à partir d'un modèle de bande rigide (voir en ANNEXE l'analyse du déplacement de Knight de V^{51} dans les alliages V-Ru) et confirment la similitude avec les autres alliages V-X. Ceci est illustré sur la fig.II.3, où nous avons reporté en fonction de e/a le déplacement de Knight du noyau V^{51} dans les alliages V-Cr, V-Mn, V-Fe, V-Tc et V-Ru.

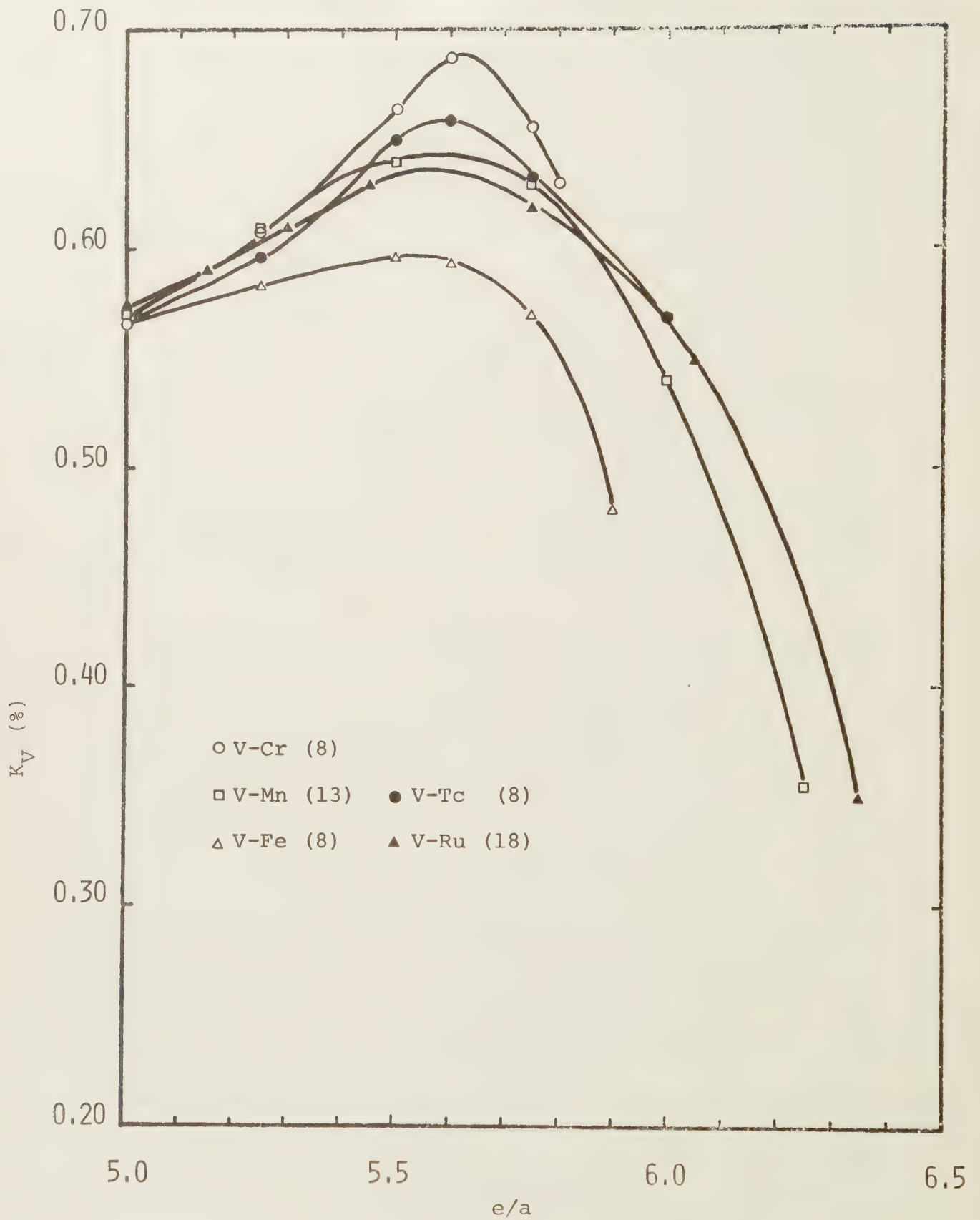


FIGURE II.3 - Déplacement de Knight de ^{51}V dans les alliages cubiques centrés V-Cr, V-Mn, V-Fe et V-Tc, V-Ru.

Nous constatons cependant que si toutes les courbes présentent un maximum près de 5,6 e/atome, l'intensité du maximum par rapport à K^V dans le V pur diminue dans le sens Cr, Mn, Fe, pour les éléments 3d et Tc-Ru pour les éléments 4d, c'est-à-dire quand ΔZ augmente. Si nous regardons également la pente initiale de ces courbes au voisinage du Vanadium, c'est-à-dire le rapport entre la variation du déplacement de Knight ΔK^V de V^{51} et $\Delta (e/a)$ au voisinage de $e/a = 5,0$ nous constatons qu'il diminue régulièrement quand ΔZ augmente (Fig.II.4).

Si on se reporte à la courbe de densité d'états du Vanadium pur calculée par D.A. PAPACONSTANTOPOULOS et Al⁽⁴¹⁾ (fig.II.5), nous voyons que le niveau de Fermi est situé après un pic de densité d'états et que par conséquent l'addition d'électrons-d va entraîner une diminution de la densité d'états-d au niveau de Fermi. Comme nous pouvons le voir sur le tableau A-1, cela n'a pratiquement pas d'effet sur la susceptibilité orbitale mais se traduit par contre par une forte diminution de la susceptibilité de Spin, essentiellement d'origine d. La conséquence pour le déplacement de Knight K^V , c'est que la contribution négative de polarisation de coeur K_d^V diminue alors que les autres contributions restent pratiquement constantes et par conséquent K^V augmente. Ce qui explique que $\Delta K^V / \Delta (e/a)$ soit positif au voisinage de $e/a = 5,0$.

La position du niveau de Fermi permet d'attendre également une variation de K_d^V donc de K^V avec la température, or nous n'avons pas observé une telle variation dans la phase cubique centrée des alliages V-Ru, pas plus qu'elle ne l'a été dans les autres alliages V-X. Ceci est certainement dû au fait que c'est la contribution orbitale qui est prédomi-

nante dans ces alliages ($\chi_{VV} = 0,80 \chi_{total}$ pour $V_{85}Ru_{15}$) et la variation

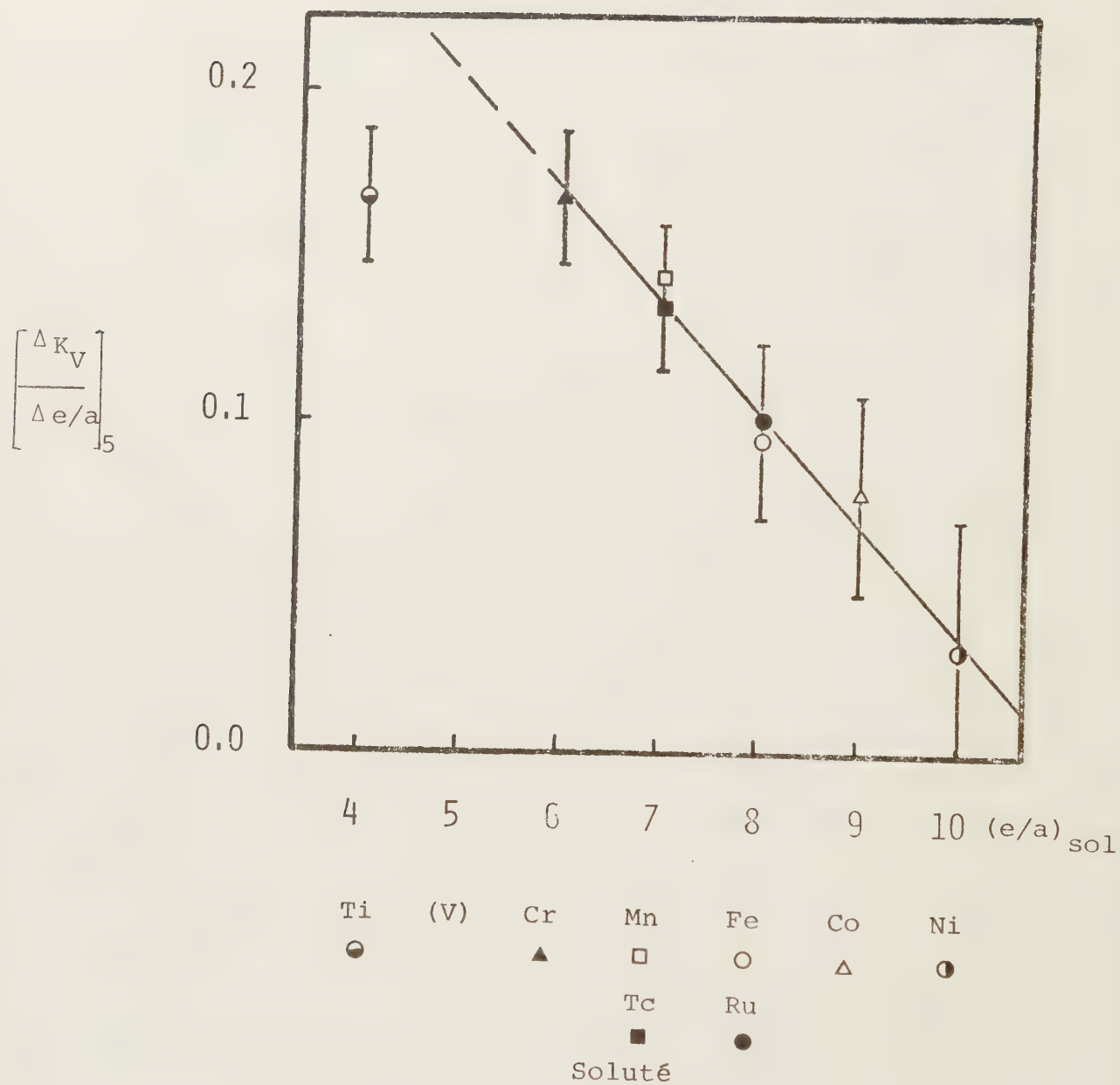


FIGURE II.4 - Pente de K (V) vs e/a dans les alliages VX près du V pur, portée en fonction du nombre d'électrons par atome e/a du soluté pur (d'après E.VON MEERWALL(13) et nos résultats sur V-Ru).

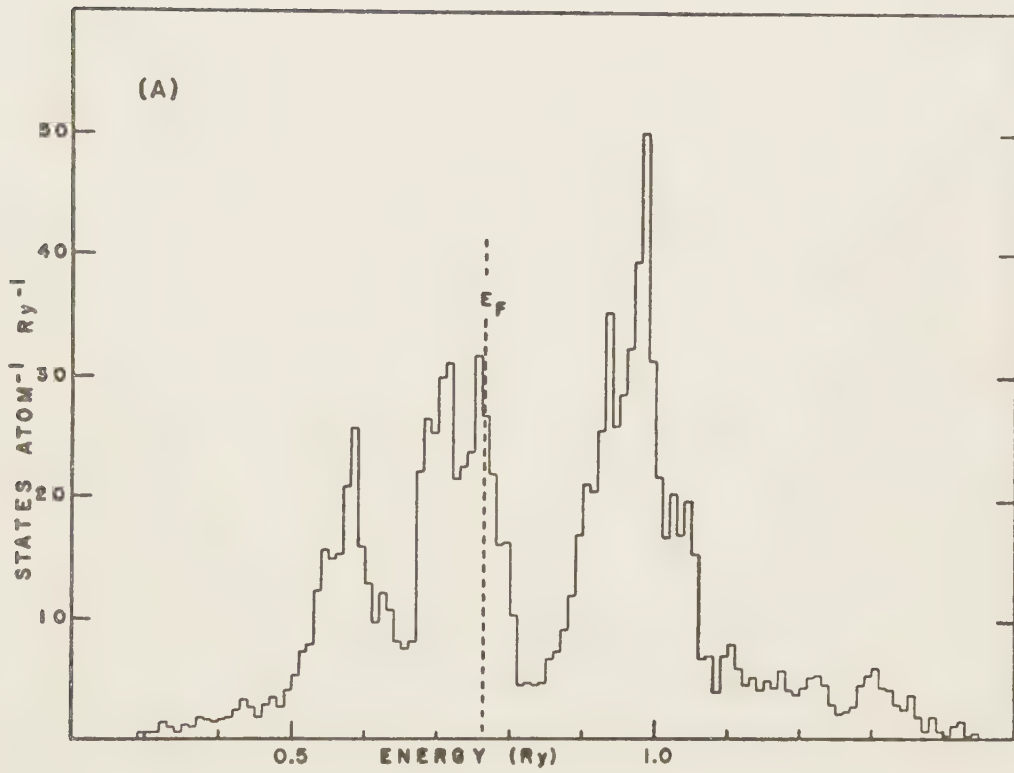


FIGURE II.5 - Densité d'états électroniques du Vanadium pur
d'après D.A. PAPACONSTANTOPOLOUS et al⁽⁴¹⁾

de K_d^V avec la température peut être masquée par les fluctuations locales de K^V qui sont certainement du même ordre et qui élargissent la raie.

D.J.LAM et al ⁽⁴⁾ attribuent d'ailleurs la variation de K^V dans les alliages V-Cr, V-Tc et V-Fe, et le passage par un maximum à 5,6 e/a uniquement à la variation du terme orbital de Van VLECK K_{VV} . En réalité on a certainement une variation simultanée de K_d et K_{VV} avec la concentration ce qui rend difficile une analyse quantitative précise des différentes contributions.

Si tous les électrons en excès introduits par le soluté allaient dans la bande-d du Vanadium, la variation relative du déplacement de Knight $\Delta K^V / \Delta(e/a)$ serait la même pour tous les alliages V-X, X étant un élément de transition. Nous constatons au contraire (fig.II.4) que cette variation diminue quand la différence de valence entre le solvant et le soluté ΔZ augmente.

Celà peut s'expliquer en supposant qu'une partie des électrons d introduits par l'impureté de transition sert à écranter l'excès de charge nucléaire ΔZ et que leur proportion augmente avec ΔZ .

Cette observation confirme donc l'hypothèse avancée par J.FRIEDEL ^(26,27) d'un écrantage essentiellement d'origine d pour les impuretés de transition.

Nous pouvons considérer également que ceci traduit le fait que le modèle de bande rigide est de moins en moins valable quand ΔZ augmente et qu'il faut alors considérer un modèle tenant compte de propriétés électroniques plus locales.

Les divergences au modèle de bande rigide augmentent également quand la concentration augmente du fait d'une déformation de la structure de bande, ce qui explique la forte variation du maximum de K quand on passe d'un alliage à l'autre.

On peut faire les mêmes remarques à partir des mesures de relaxation dans les différents alliages V-X que nous avons reportées sur la fig.II.6 en fonction du rapport e/a . A partir du Vanadium nous constatons une diminution du taux de relaxation qui traduit bien la diminution de densité d'états-d, mais par contre nous voyons que la divergence entre les différents systèmes est grande, même au dessous de 5,6 e/a et que les minima sont déplacés en position les uns par rapport aux autres. Ceci est dû au fait que le taux de relaxation $(T_1 T)^{-1}$ est plus sensible que le déplacement de Knight aux déviations au modèle de bande rigide ce qui rend plus problématique une analyse quantitative des différentes contributions.

En Annexe nous présentons l'analyse des résultats des mesures du taux de relaxation $(T_1 T)^{-1}$ dans les alliages V-Ru.

Dans le domaine hexagonal, pour les fortes concentrations en Ruthénium, le modèle de bande rigide ne s'applique plus et on a certainement une forte localisation de la susceptibilité notamment du terme Van VLECK qui est prédominant pour le Vanadium.

En ce qui concerne la forme du signal de résonance de V^{51} , excepté dans le domaine CsCl, elle est très voisine d'une courbe Gaussienne. Pour les faibles concentrations en Ruthénium, nous avons constaté une légère augmentation de la largeur de raie ($\approx 10\%$) par rapport au Vanadium pur qui peut être due à des fluctuations locales de déplacement de Knight.

En fonction du champ nous avons observé dans le domaine cubique centré une augmentation avec le champ que nous pouvons attribuer en partie à un effet de champ démagnétisant lié à l'aimantation des particules métalliques et en partie à des fluctuations de déplacement de Knight.

.../...

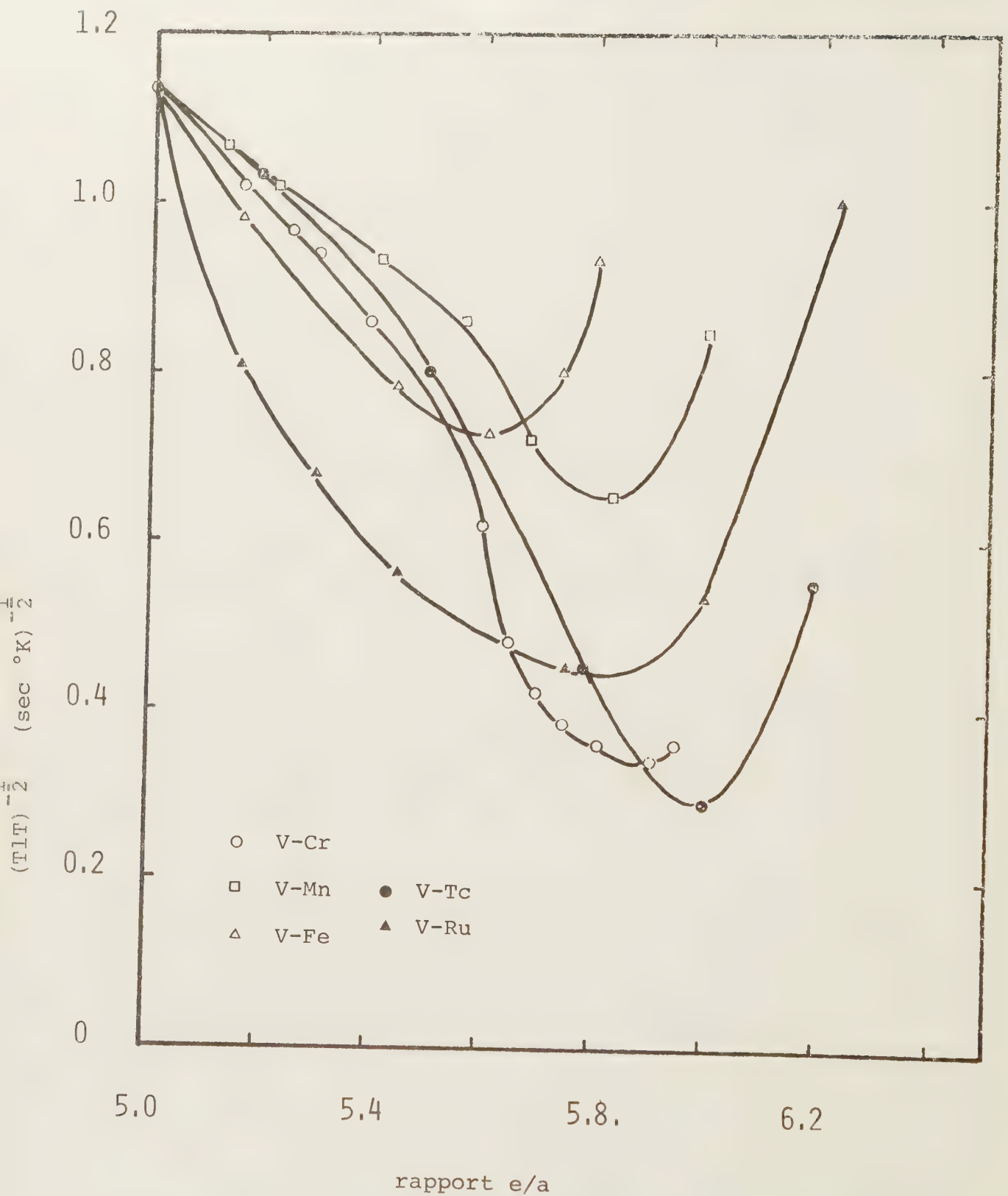


FIGURE II.6 - Variation de $(T_1T)^{1/2}$ pour le noyau V^{51} en fonction du nombre moyen d'électrons par atome e/a dans les alliages V-X.

(V-Cr, J.BUTTER WORTH⁽²¹⁾; V-Mn, E.VON MEERWALL⁽¹⁴⁾; V-Fe, V-Tc, D.O.VAN OSTENBURG^(18,15); V-Ru, M.BERNASSON⁽²⁰⁾).

Dans la phase hexagonale on observe en plus à bas champ, une augmentation de la largeur de raie certainement due à un effet quadrupolaire du deuxième ordre⁽¹⁹⁾.

3 - TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

Les alliages V-Ru de structure B2 cubique, au voisinage de la composition $V_{50}Ru_{50}$, sont instables à basse température et présentent à une certaine température critique T_K , qui varie avec la composition, une déformation tétragonale s'accompagnant d'anomalies dans les propriétés électroniques. Cette transition a été pour la première fois mise en évidence par T.A.READ et al⁽³¹⁾ au moyen de mesures de résistivité, susceptibilité magnétique et dilatométrie. Elle a surtout fait l'objet d'une étude plus complète par deux équipes de chercheurs des laboratoires Bell, M.MAREZIO et al⁽³⁰⁾ pour ce qui est de la structure cristalline, et C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ pour les propriétés électroniques.

Les mesures de diffraction X de M.MAREZIO et al⁽³⁰⁾ peuvent se résumer ainsi :

- les échantillons en poudre non recuits ne présentent pas de changement de phase cristallographique.
- les échantillons $V_{51}Ru_{49}$ et $V_{50}Ru_{50}$ recuits sont pratiquement ordonnés à 100%.
- $V_{51}Ru_{49}$ est entièrement B2 -cubique à 300°K et B2-tétragonal à 110°K. La transition s'accompagne d'un accroissement de volume de 1,5% à 110°K.
- $V_{50}Ru_{50}$ est entièrement B2-cubique à 360°K, 1/3 de l'échantillon est tétragonal à 300°K, il est pratiquement entièrement B2-tétragonal à 110°K. La transition s'accompagne d'un accroissement de volume de 1,4% à 110°K.

.../...

Le fait que la transition soit étalée en température est attribué à l'existence d'un gradient de composition.

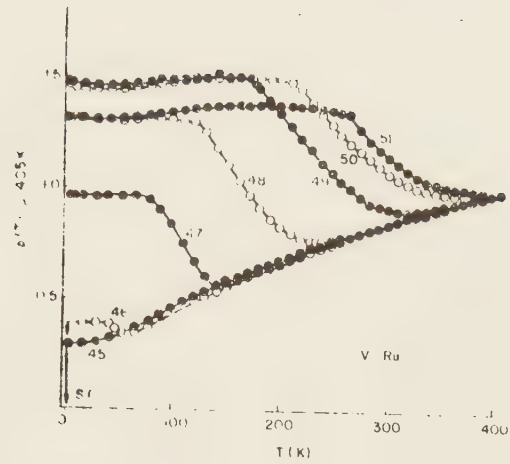
C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ ont observé que cette transformation martensitique s'accompagnait d'un rapide accroissement de la résistivité ρ et d'une rapide diminution de la susceptibilité magnétique χ_m dans un domaine étroit de température lors du refroidissement. Dans un échantillon de composition $V_{51}Ru_{49}$ ils ont observé également une augmentation du déplacement de Knight K^V . La température critique T_K de cette transition varie fortement avec la composition elle est définie comme la température à laquelle ρ est minimum et χ_m maximum.

Ces résultats ont conduit les auteurs à penser qu'il existe dans les alliages V-Ru presque équi-atomiques une transition électronique associée avec une réduction dans le nombre effectif d'électrons $-d$ et directement responsable de la chute du coefficient de chaleur spécifique électronique γ et de la température de transition supraconductrice T_C . Sur la figure II.7 nous avons reporté la variation de ρ et χ_m avec la température et sur la figure II.8 la variation de T_K , T_C et γ avec la concentration en Ruthénium, extraites du travail de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾, qui montrent que la transformation martensitique se produit pour des concentrations en Ruthénium supérieures à 45,5 atomique%.

Pour des concentrations supérieures à 51% la phase hexagonale compacte commence à apparaître. Contrairement aux phases cubique et hexagonale, la phase tétragonale n'est pas supraconductrice au dessus de 0,4°K.

Les auteurs ont comparé cette transition électronique à la transition antiferromagnétique dans le Cr et ses alliages et pensent que la structure de bande électronique de la phase B2 doit être particulièrement sensible aux distortions tétragonales. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'approfondir notre étude par RMN du système V-Ru dans cette phase ordonnée B2 pour voir dans quelle mesure les propriétés électroniques locales suivaient le même comportement.

A



B

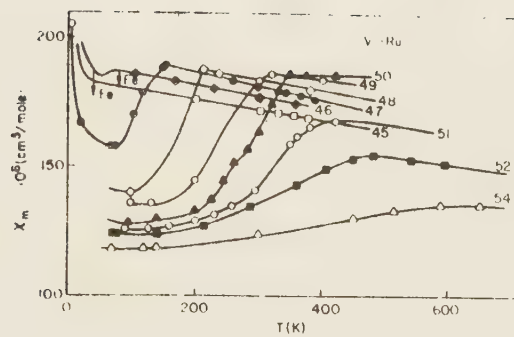


FIGURE II.7 - A/- Résistivité électrique réduite VS température
 B/- Susceptibilité magnétique VS température
 - Les nombres sur les courbes indiquent la concentration atomique en Ru (C.W.CHU et al⁽²⁹⁾).

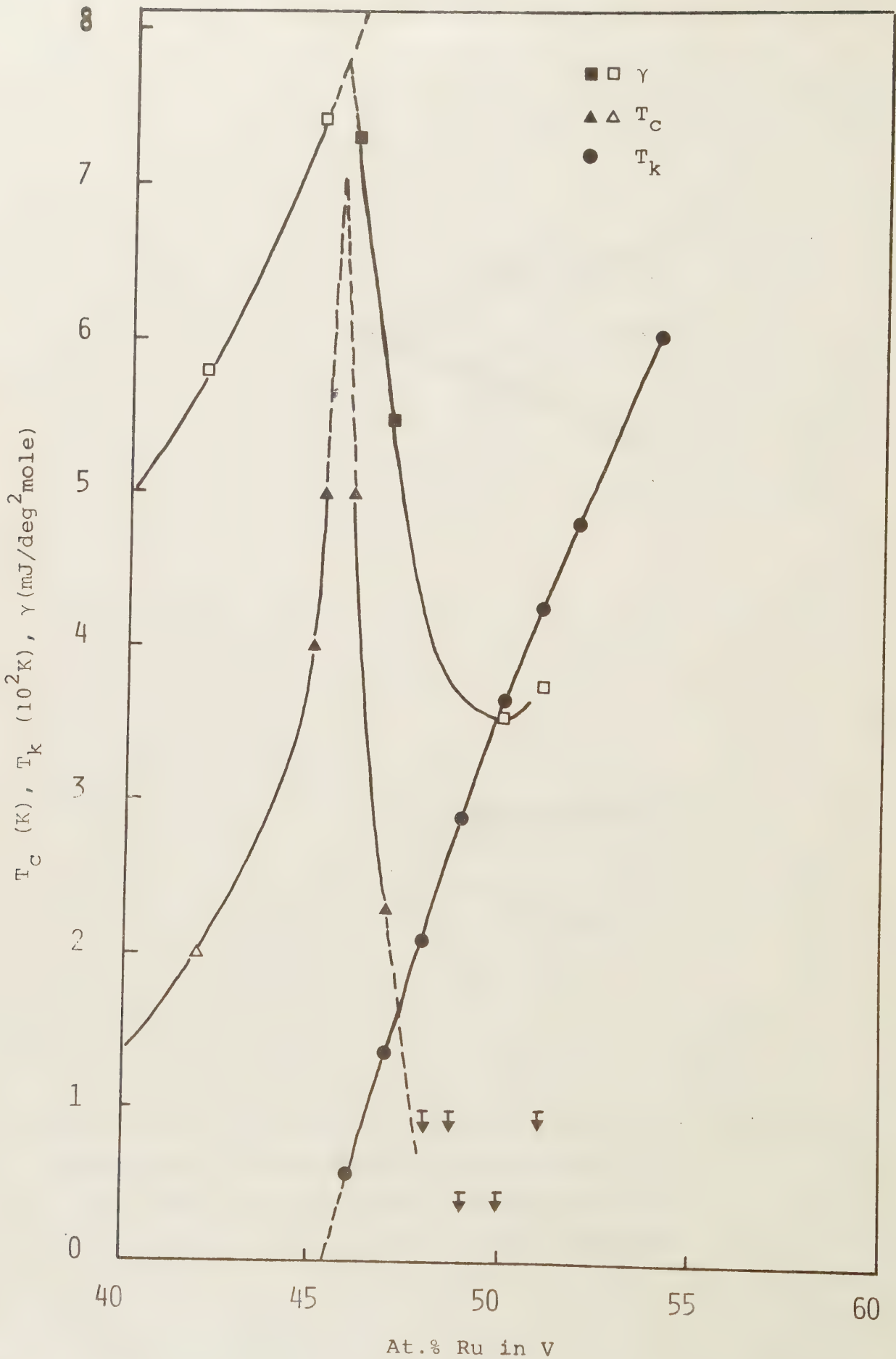


FIGURE II.8 - Température de transition électronique T_k , Température de transition supraconductrice T_c , et coefficient de chaleur spécifique électronique γ , vs concentration en Ru. (29).

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MESURES PRELIMINAIRES

Les alliages de Vanadium-Ruthénium qui ont servi à l'étude de la phase B2 ($42\text{at}\% \text{Ru} < C < 51\text{at}\% \text{Ru}$) ont été préparés à partir de V 3N et de Ru 5N par fusion au four à arc sous une atmosphère d'argon. Les pertes à la fusion sont extrêmement faibles ($< 0.5\%$) et la composition atomique des alliages déduite directement des proportions des composants avant la fusion. Pour obtenir une bonne homogénéité les lingots ont été tournés et fondus plusieurs fois dans le creuset puis ils ont été recuits sous vide 12h à 1300°C ou 1400°C .

Pour les mesures de RMN nous avons préparé à partir de ces lingots de la poudre très fine ($< 40 \mu$) par limage, broyage au mortier à bille et tamissage. La poudre ainsi préparée a été triée magnétiquement avec soin pour éliminer les particules de Fer qui auraient pu s'introduire dans les échantillons en poudre lors du limage. Des mesures à la microsonde de Castaing nous ont permis de contrôler l'homogénéité de nos échantillons.

Une partie de chaque échantillon en poudre a été conservée brute de préparation donc fortement écrouie et une autre partie a été recuite dans une ampoule de quartz scellée sous vide 15h à 800°C . Certains échantillons ont subi des traitements de recuit différents qui seront précisés lors de l'étude.

Tous les échantillons ont été contrôlés par diffraction des rayons X sur les poudres écrouies et recuites au moyen d'une caméra Guinier à la température ambiante. La structure des échantillons recuits est en général en bon accord avec les résultats de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ pour la même concentration à l'exception de l'échantillon $\text{V}_{51}\text{Ru}_{49}$ dans lequel nous avons déjà la présence d'un peu de phase

.../...

tétragonale à la température ambiante.

Les résultats de ces mesures sont résumés sur le tableau II.1 et appellent certaines remarques étant donné que les mesures de RMN sont effectuées sur les échantillons en poudre.

Nous constatons tout d'abord que tous les échantillons en poudre écrouis ont la structure cubique centrée désordonnée (soit pour 42 -51 at%Ru).

Les échantillons en poudre recuits ont la structure ordonnée B2 pour 42-48 at%Ru, B2+tétragonal B2 pour 49-51 at%Ru, à la température ambiante.

Sur l'échantillon $V_{49}Ru_{51}$ apparaissent des raies non identifiées qui traduisent peut être un début d'apparition de la phase hexagonale compacte.

Il ressort de ces mesures de rayons X que la structure des échantillons en poudre dans la phase B2 et tétragonale B2 est très sensible à l'écrouissage et nous verrons qu'il en résulte également un effet très important sur les propriétés de RMN.

C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ ont effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur des échantillons massifs ainsi que sur des poudres écrouies et recuites. Ils ont trouvé les mêmes résultats pour l'échantillon massif et l'échantillon en poudre recuit alors que pour l'échantillon en poudre écroui χ_m est fortement réduit pour $T > T_K$ et légèrement plus élevé pour $T < T_K$ (T_K étant la température où apparaît la transition électronique). Sur les échantillons en poudre écrouis il n'y a donc pratiquement plus de transition ce qui confirme les observations de M.MAREZIO⁽³⁰⁾ aux rayons X et également nos observations de RMN comme nous le verrons.

En ce qui concerne nos échantillons, les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées par A.TREYVAUD sur des petits morceaux de lingot massifs pour déterminer

TABLEAU II-1

Résultats des mesures aux rayons X à la température ambiante ainsi que des mesures de T_c , T_K et $\gamma^{(24)}$ sur les échantillons que nous avons étudiés par RMN.

Echantillon	structure cristalline		T_c (°K)	T_K (°K)	γ mJK ⁻² mole ⁻¹
	poudre écrouie	poudre recuite 15 h à 800°C			
V ₅₈ Ru ₄₂	c.c.	B2	2,0		5,80
V ₅₇ Ru ₄₃	c.c.	B2	5,32		
V ₅₅ Ru ₄₅	c.c.	B2	4,64		7,40
V ₅₄ Ru ₄₆	c.c.	B2	4,80	<4,2	7,30 [*]
V ₅₃ Ru ₄₇	c.c.	B2	2,94	100	5,40 [*]
V ₅₂ Ru ₄₈	c.c.	B2	<1,2 (<1) [*]	200	
V ₅₁ Ru ₄₉	c.c.	B2 + tetr. B2	<1,2 (<0,4) [*]	290 [*]	
V ₅₀ Ru ₅₀	c.c.	B2 + tetr. B2	<1,2 (<0,17)	330	3,55
V ₄₉ Ru ₅₁	c.c.	B2 + tetr. B2+?	<1,2 (<1) [*]	425 [*]	3,75

- Les valeurs marquées d'un astérisque sont extraites du travail de C.W. Chu et al⁽²⁹⁾.
- La valeur de T_c (<0,17) pour V₅₀Ru₅₀ correspond à une mesure de F. Heiniger⁽³²⁾.

la température de transition T_K . Les courbes $\chi_m(T)$ obtenues sont représentées sur la figure II.9 et les valeurs de T_K qui s'en déduisent reportées sur le tableau II.1. La température de transition T_K est définie par le maximum de χ_m qui précède sa rapide diminution lorsque la température T décroît. Les résultats obtenus sont en général en bon accord avec ceux de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ compte tenu de la forte variation de T_K avec la concentration. Nos valeurs sont cependant systématiquement un peu plus faibles, ce qui entraîne un léger glissement vers les plus fortes concentrations en Ruthénium de la disparition de T_K . Ainsi pour notre échantillon $V_{54}Ru_{46}$ T_K est $< 4,2^\circ K$ alors que C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ avaient trouvé un T_K de $56^\circ K$ pour la même concentration et placé la limite $T_K \rightarrow 0$ pour 45,5 at% de Ru. Cela ne constitue pas une divergence très grande et pratiquement de l'ordre de grandeur maximum de l'incertitude qu'on peut avoir sur la concentration.

Dans leur échantillon à 46 at% de Ru la transformation martensitique ne devait pas être complète au dessous de $56^\circ K$ puisqu'ils ont mesuré sur le même échantillon un T_C de $5,0^\circ K$ alors que dans la phase tétragonale T_C est $< 0,4^\circ K$. Cette coexistence dans le même échantillon d'un T_K et d'un T_C assez élevés se retrouve encore sur l'échantillon $V_{57}Ru_{43}$ ($T_K = 100^\circ K$, $T_C = 2,94^\circ K$). Nous constatons également sur ces échantillons une variation moins importante de la susceptibilité magnétique et de la résistivité (fig II.7) que sur les échantillons de concentration $C > 47$ at% de Ru où $T_C < 0,4^\circ K$. Nous pensons que ces anomalies sont à associer à une microdistribution de concentration dans les échantillons.

Nous remarquons sur la figure II.9 que la susceptibilité magnétique augmente fortement à très basse température. Cet effet peut être attribué à la présence d'impuretés de

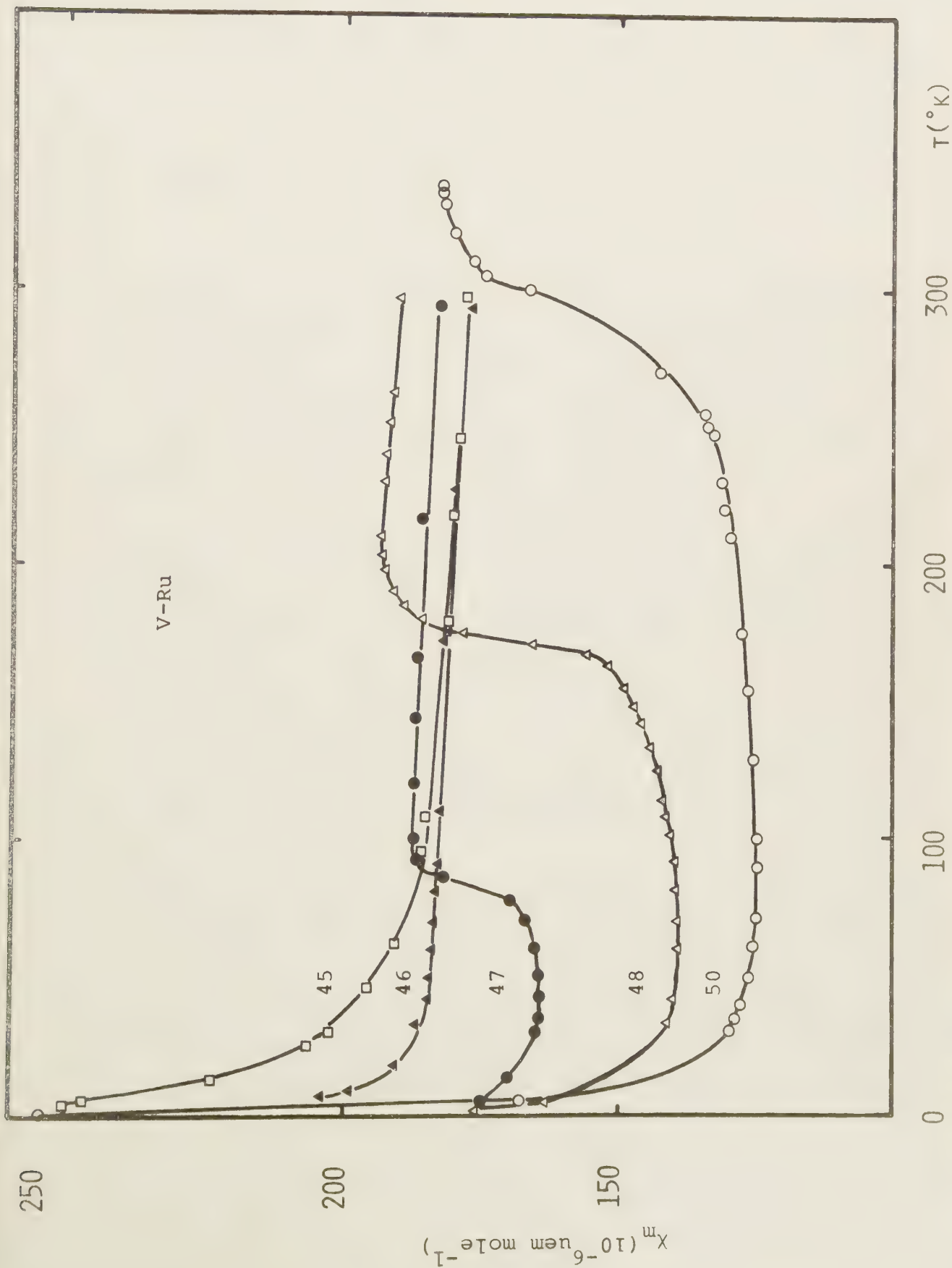


FIGURE II.9 - Susceptibilité magnétique χ_m vs température (A.TREYVAUD)
(Les nombres sur les courbes indiquent la concentration atomique en Ru)

Fer pouvant provenir du Vanadium 3N utilisé pour la préparation des alliages étant donné que Fe a un moment effectif de 1 à 2 μ_B dans ces alliages⁽³⁴⁾. A partir des mesures de susceptibilité magnétique on a pu évaluer la teneur en impureté de nos échantillons à 1000 ppm de Fer. Le même effet a d'ailleurs été observé par C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ sur leurs échantillons d'une pureté cependant supérieure (350ppm Fe).

Des mesures de la température de transition supraconductrice T_c ont également été effectuées sur nos échantillons par C.SUSZ et les résultats obtenus reportés sur le tableau II.1 recoupent d'une manière très satisfaisante ceux de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ surtout compte tenu de la forte variation de ce paramètre avec la concentration dans le domaine étudié. Dans la phase tétragonale les mesures n'ont pas été effectuées au dessous de 1,2°K, mais des mesures de F. HEINIGER⁽³²⁾ sur un échantillon $V_{50}Ru_{50}$ montrent que cette phase n'est pas supraconductrice au dessus de 0,17°K ce qui constitue donc une variation extrêmement importante de T_c par rapport à la phase B2 où T_c est voisin de 5°K pour 46 at% de Ru. Sur le tableau II.1 nous avons rapporté également les résultats de mesure du coefficient de chaleur spécifique électronique γ de R.FLUKIGER et al⁽²⁴⁾ et C.W. CHU et al⁽²⁹⁾ pour les échantillons où il a été mesuré.

C - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES RMN

Les mesures de contrôle aux rayons X sur nos échantillons en poudre ont montré que la structure cristalline des alliages V-Ru était très sensible à l'écrouissage et aux traitements thermiques.

.../...

Les mesures de RMN étant effectuées sur des poudres métalliques, à cause de l'effet de peau, il en résulte une très grande sensibilité des résultats observés avec l'historique métallurgique de l'échantillon et avant de passer à l'étude proprement dite de la transition électronique, nous allons préciser ce point.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a/- FORME DES SIGNAUX DE RMN CONTINUE

Les signaux de résonance observés ne sont jamais symétriques, pas plus dans la phase cubique centrée écrouie, que dans les phases B2 cubique et B2 tétragonal. L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence les points suivants :

- la forme du signal évolue avec la composition (ceci est illustré sur la figure II.10). Dans les phases c.c. écrouie et B2 cubique la structure des raies est très complexe, dans la phase B2 tétragonale la raie est anisotrope mais sans satellites.
- la forme du signal évolue avec le champ magnétique appliqué : la dissymétrie a tendance à disparaître à bas champ indiquant l'origine magnétique du phénomène.
- la forme du signal évolue avec la température de mesure : les raies ont tendance à se symétriser à basse température. Ceci peut s'expliquer par la présence d'impuretés de Fer, mise en évidence par les mesures de susceptibilité magnétique, qui pourrait entraîner la disparition de certaines composantes du signal par suite d'un fort élargissement lié à l'interaction RKKY.

.../...

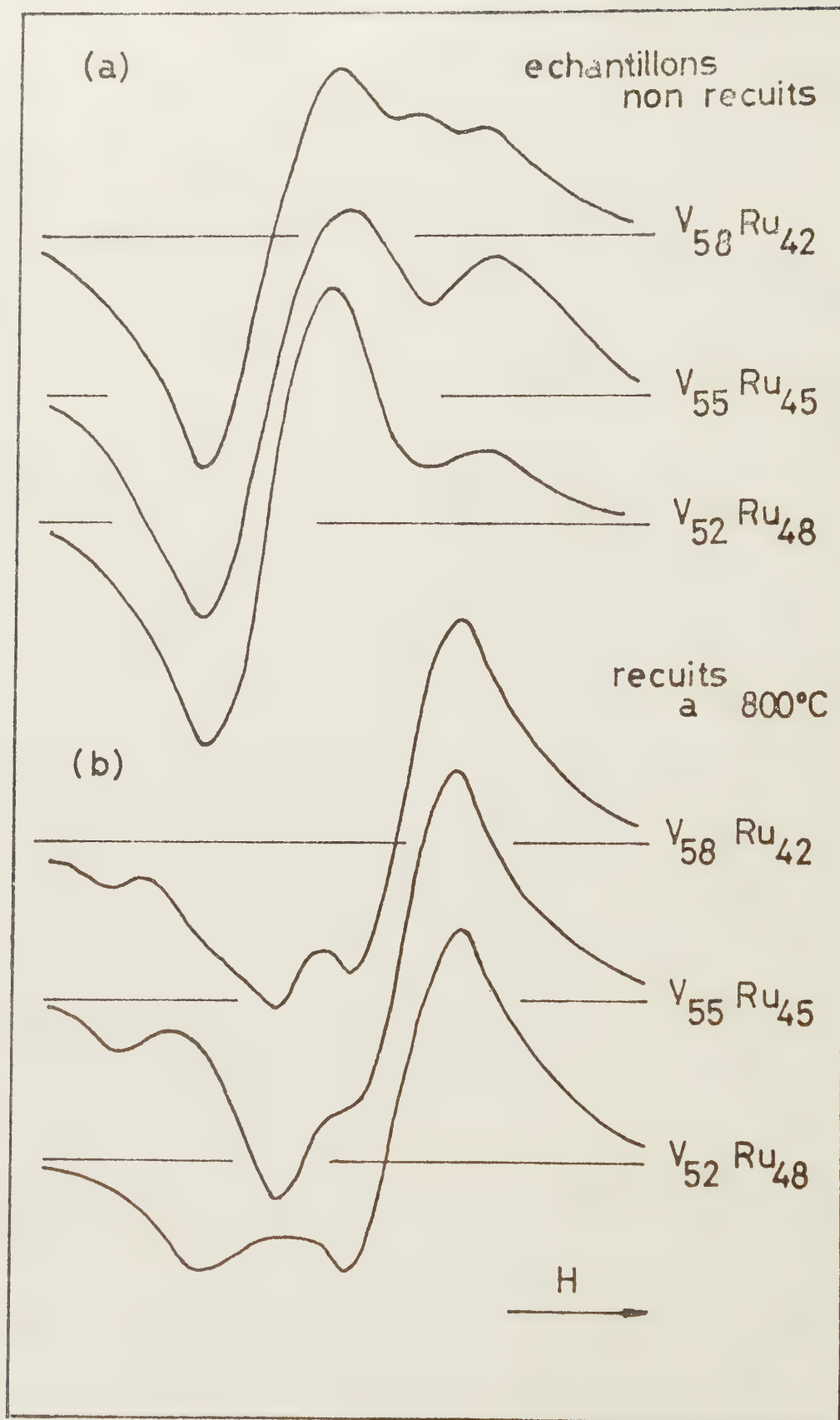


FIGURE II.10 - Evolution de la forme du signal avec la concentration (dérivées du signal d'absorption de ^{51}V à 16MHz et 300°K)

- la forme du signal évolue très fortement avec la température de recuit quand on passe de la phase c.c. écrouie à la phase B2-cubique. Ceci est illustré sur la figure II.11 pour un échantillon $V_{55}Ru_{45}$ où l'effet est particulièrement spectaculaire. Nous remarquons sur cette figure que lors de son évolution, le signal ne passe jamais par une forme symétrique ce qui semble indiquer que l'origine de l'anisotropie des signaux n'est pas simple. Nous remarquons également sur cette figure, que l'évolution de la forme du signal est surtout très importante pour des températures de recuit relativement basses pour lesquelles les raies de sur structure des spectres de rayons X commencent à peine à apparaître. Ceci est certainement dû à ce que le déplacement de Knight qui est une mesure très locale est surtout sensible à l'ordre à courte distance.

Il faut quand même remarquer à propos des figures II.10 et II.11 que ce sont des dérivées de signaux d'absorption qui sont représentées et que la structure est moins compliquée sur les signaux d'absorption eux-mêmes.

A ces effets d'origine magnétique se superpose dans les échantillons écrouis de structure c.c. ainsi que dans la phase B2-tétragonale des effets quadrupolaires qui se traduisent par une forte diminution de l'intensité du signal alors que dans la phase B2-cubique l'intensité du signal est comparable à celle du Vanadium pur. L'intensité diminue en gros par un facteur 3 entre la phase B2-cubique et B2-tétragonale où nous n'observons pratiquement que la transition centrale $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ comme dans la phase hexagonale compacte.

- Sur la figure II.12 nous avons reporté le signal de V^{51} obtenu à la température ambiante sur un échantillon $V_{52}Ru_{48}$ recuit 60h à 800°C. Il est caractéristique de la phase ordonnée B2-cubique presque stoechiométrique avec une raie très étroite ($\Delta H=6G$) qui prédomine.

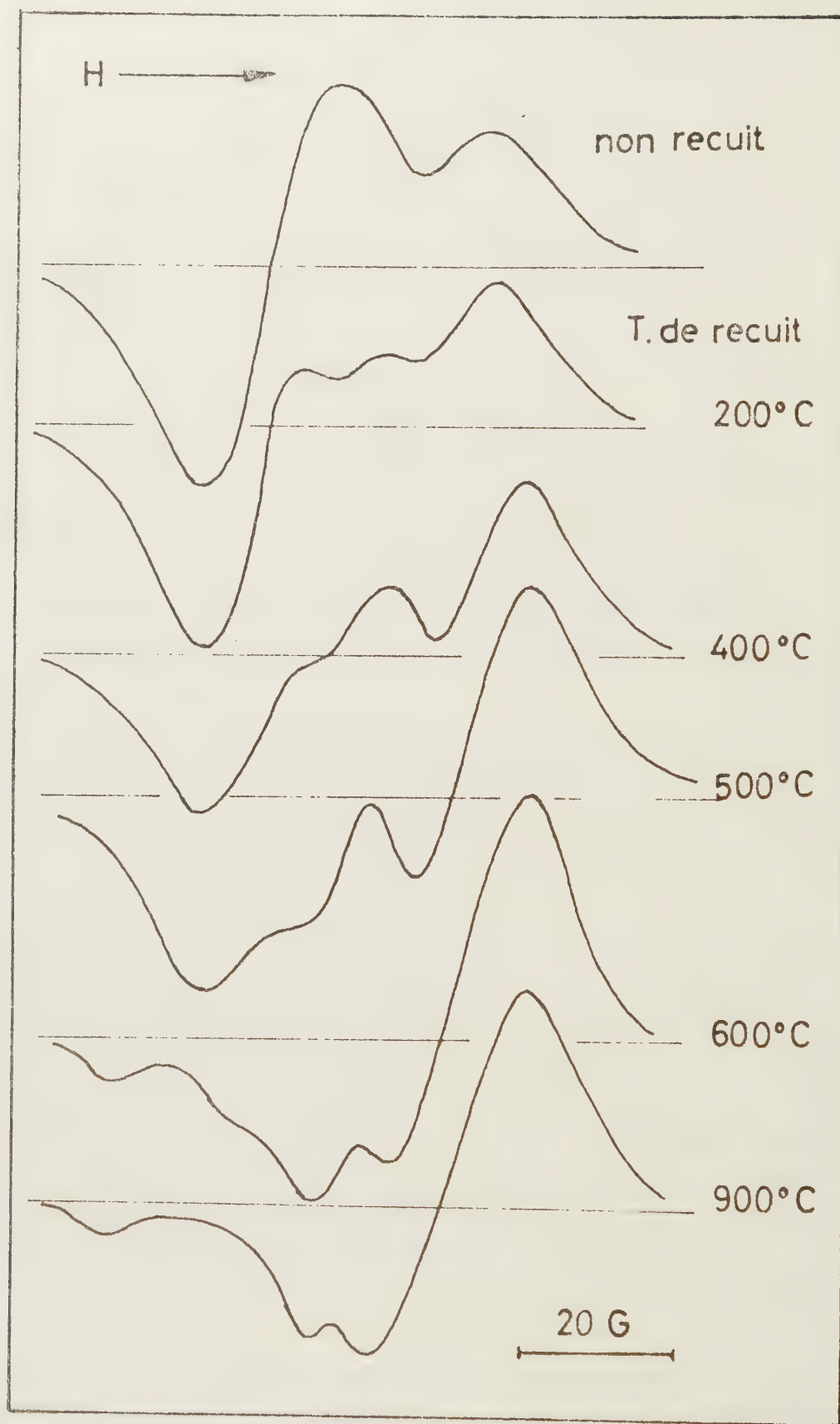


FIGURE II.11 - Evolution de la forme du signal de résonance avec la température de recuit (dérivée du signal d'absorption de $V_{55}Ru_{45}$ à 16MHz et 300°K).

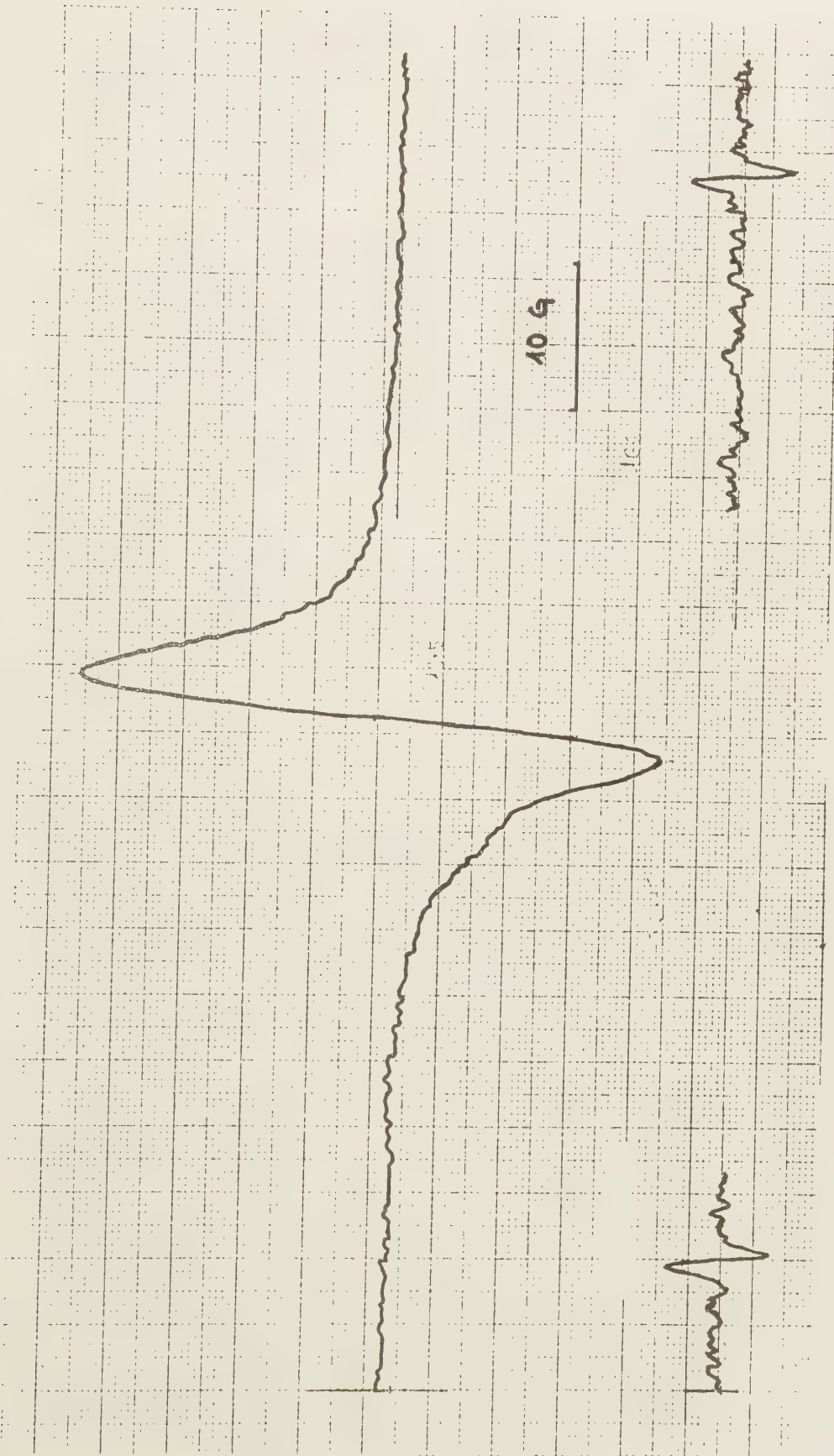


FIGURE II.12 - Alliage $V_{52}Ru_{48}$ recuit 60h à $800^{\circ}C$
Dérivée du signal d'absorption de V^{51} mesuré à $300^{\circ}K$ (phase B2) ($10MHz$)

- Sur la figure II.13 nous avons reporté le signal de V^{51} sur le même échantillon $V_{52}Ru_{48}$ mais mesuré à 4,2°K dans la phase B2-tétragonale. Ce signal est anisotrope et caractéristique de cette phase, il a une largeur $\Delta H = 10,5$ G.
- Sur la figure II.14 nous avons reporté le signal de V^{51} sur le même échantillon $V_{52}Ru_{48}$ mais écroui et mesuré à 300°K. Il est nettement différent des deux signaux précédents et très caractéristique de la phase cubique-centrée écrouie avec une anisotropie négative importante.

On remarque sur ces spectres les signaux de deutérium qui servent à l'étalonnage du champ et à la détermination du déplacement de Knight et de la largeur de raie.

b/- DEPLACEMENT DE KNIGHT ET TAUX DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Lors de l'étude générale par RMN du système V-Ru^(19,20) nous avons constaté que la maximum d'effet du traitement thermique sur les échantillons se produisait pour la concentration 45 at% de Ru. Ceci est illustré pour le déplacement de Knight et le taux de relaxation spin-réseau sur les figures II.15 et 16. Ces figures appellent cependant quelques remarques:

- pour le déplacement de Knight, les résultats correspondent à des mesures effectuées à la température ambiante donc dans la phase c.c. désordonnée pour les échantillons non recuits et B2 ou B2 + tétr B2 (pour 50 at% Ru) pour les échantillons recuits. Ceci explique que compte tenu de la relative dispersion des mesures nous n'observons pas de variations brusque à 45 at % Ru mais seulement une différence importante entre les mesures dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée.

.../...

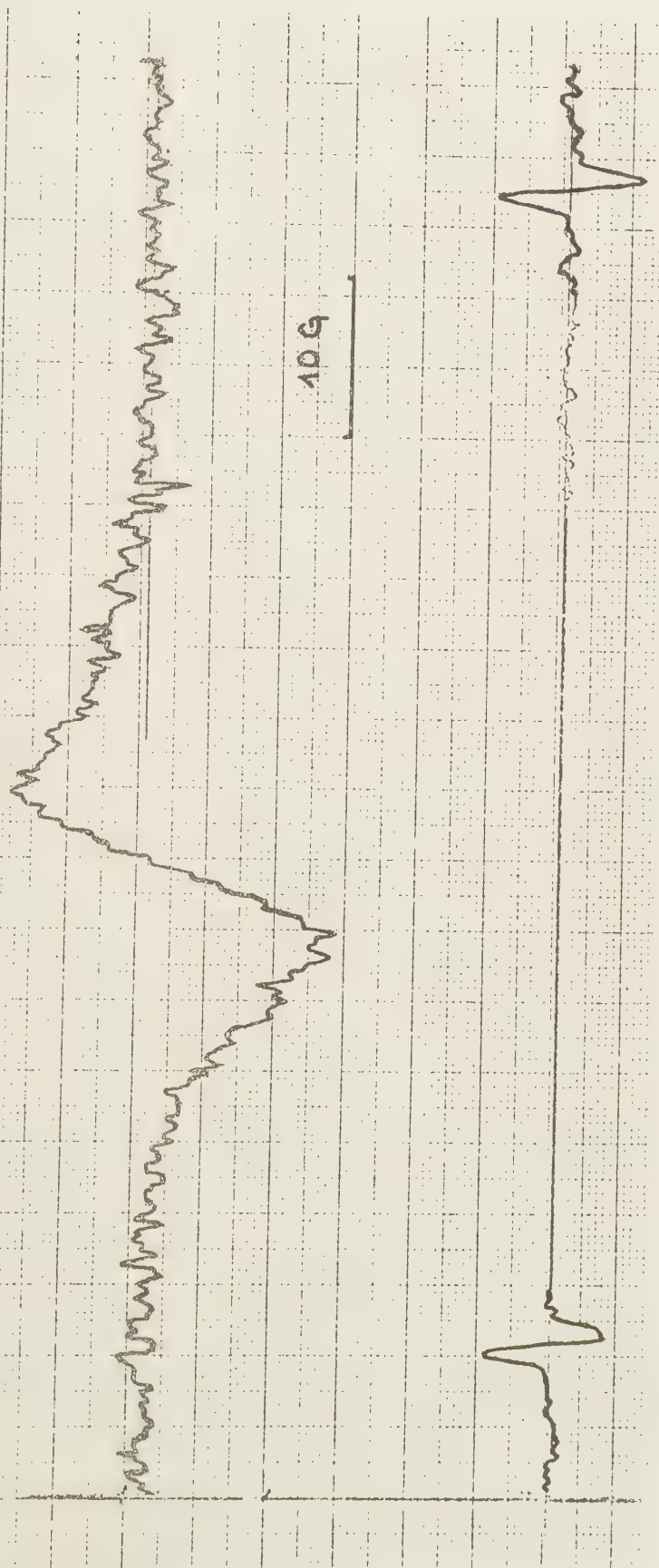


FIGURE II.13 - Alliage $V_{52}Ru_{48}$ recuit 60h à $800^{\circ}C$
Dérivée du signal d'absorption de V^{51} mesuré à $4,2^{\circ}K$ (B2-tétr) ($10MH_z$)

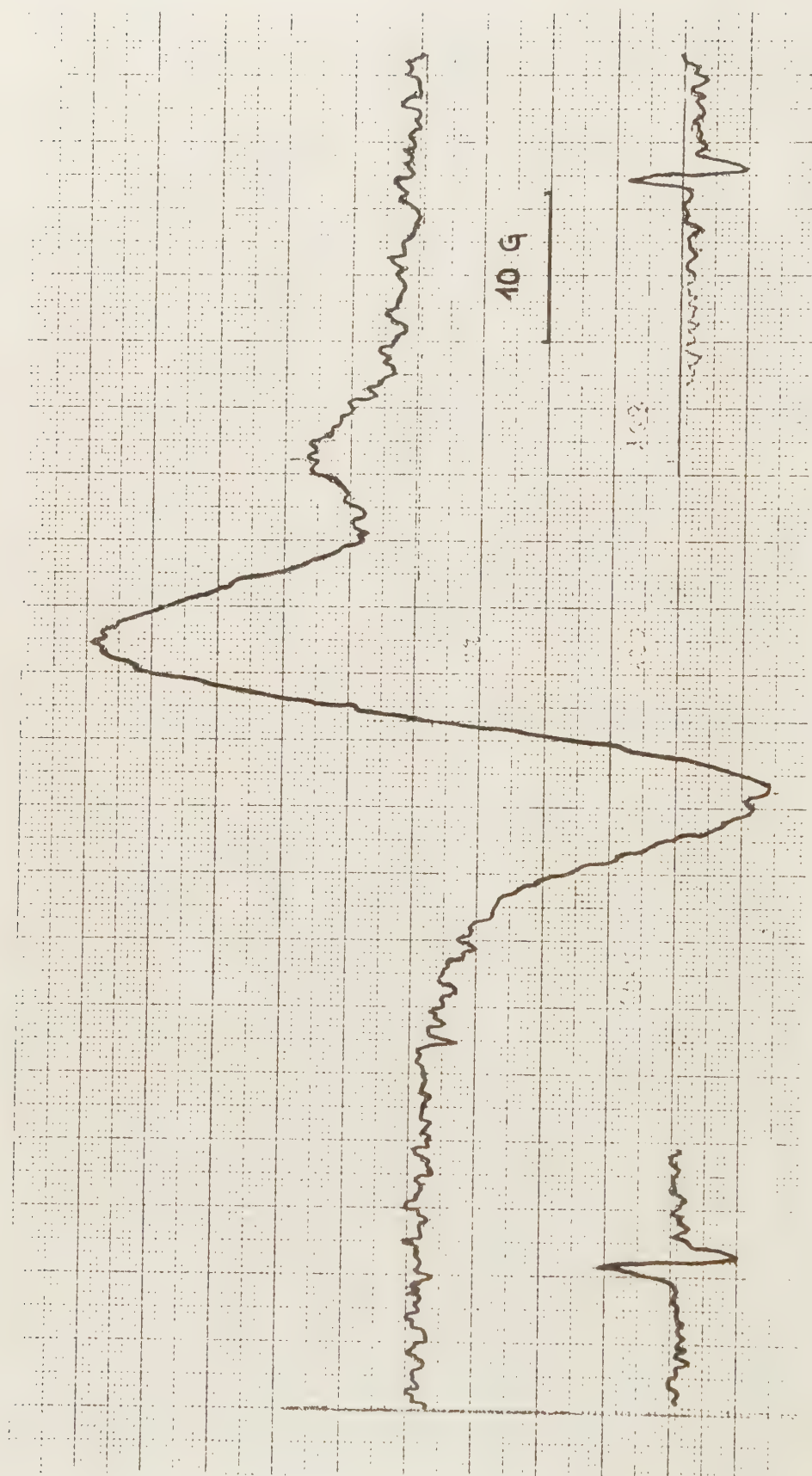


FIGURE II.14 - Echantillon $V_{52}Ru_{48}$ écroui.

Dérivée du signal d'absorption de V^{51} mesuré à $300^{\circ}K$ (c.c) (10MHZ)

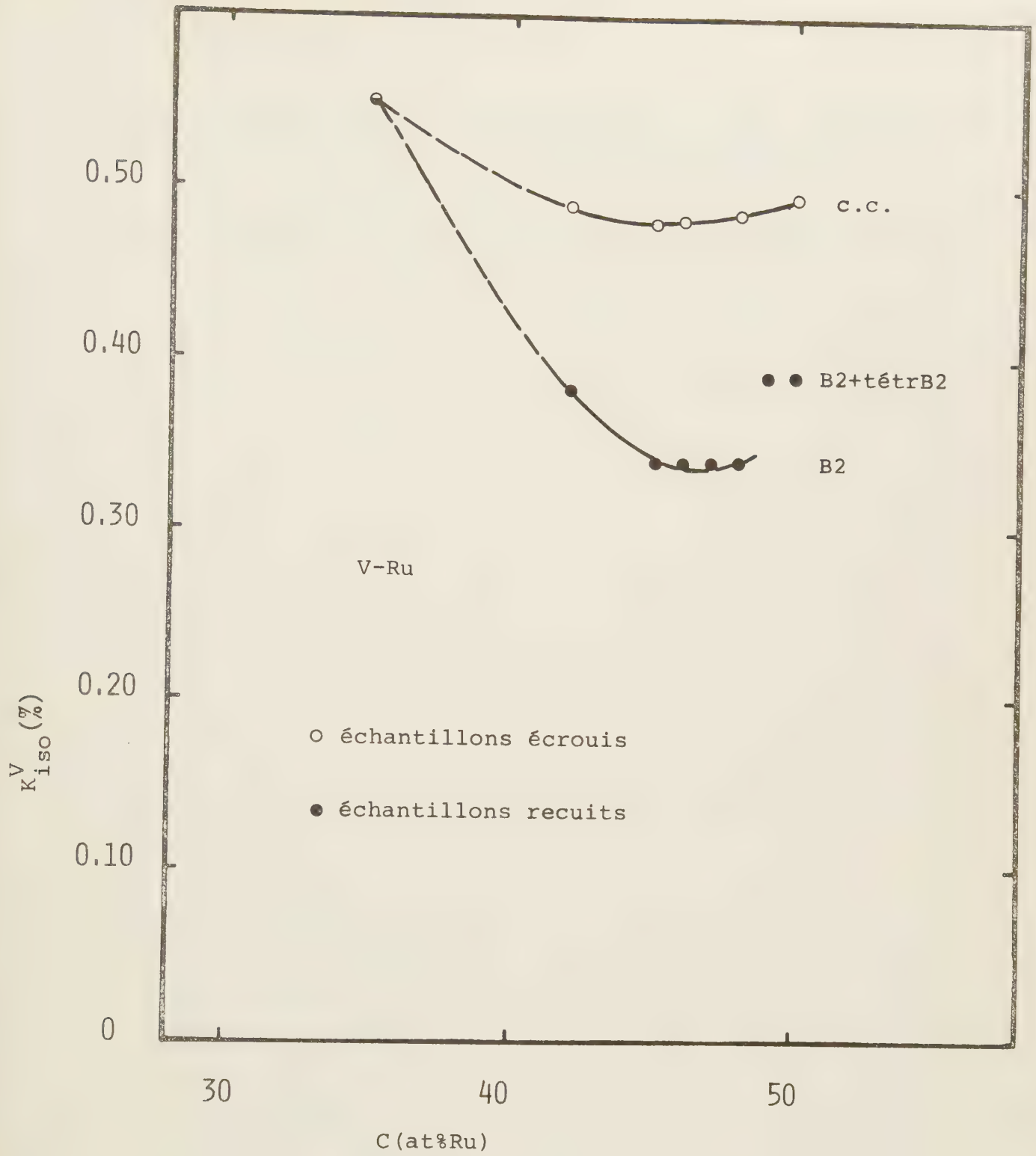
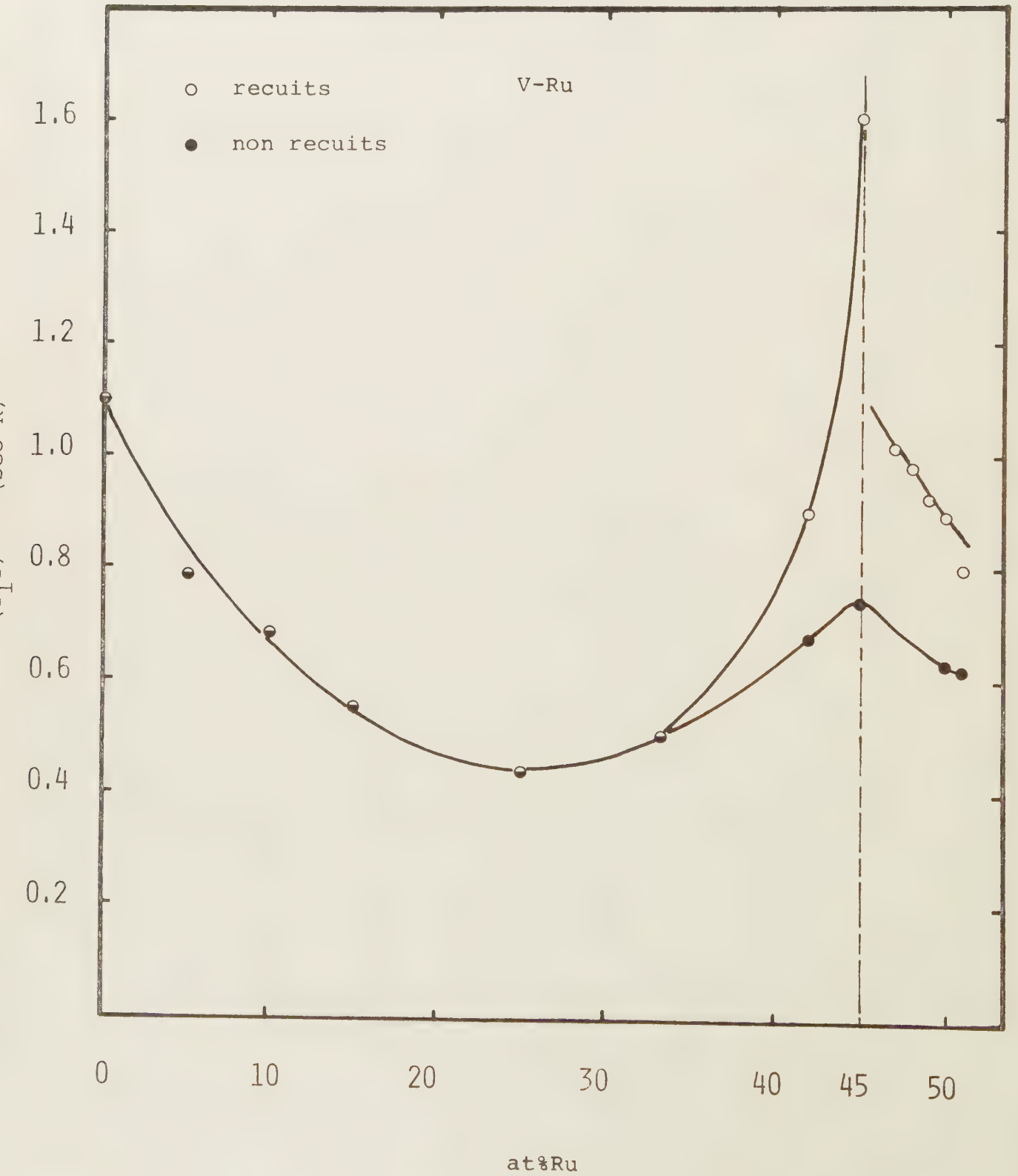


FIGURE II.15 - Influence du traitement thermique sur K_{iso}^V dans la zone de concentration où existe un effet d'ordre.

FIGURE II.16 - $(T_1T)^{-1/2}$ vs concentration pour V^{51} dans les alliages V-Ru.



- Par contre les mesures de T_1 ont été effectuées à la température de l'azote liquide (77°K) ce qui explique que si dans la phase désordonnée c.c. la variation de $(T_1 T)^{-\frac{1}{2}}$ est relativement faible entre 45 et 50 at% Ru, par contre sur les échantillons recuits nous avons une brusque chute de $(T_1 T)^{-\frac{1}{2}}$ à 45 at% Ru qui vient de ce que cet échantillon est dans la phase B2 à 77°K alors que pour les concentrations entre 45 et 50 at% Ru les échantillons sont dans la phase tétr-B2 à 77°K. La discontinuité reflète donc la variation de densité d'état entre la phase B2 et la phase tétr-B2. On remarque encore sur cette figure, qu'il subsiste une influence du recuit dans la phase tétragonale mais beaucoup moins importante que dans la phase B2.

Il nous a donc semblé intéressant de comparer l'effet de l'ordre dans la phase cubique sur l'échantillon $V_{55}Ru_{45}$ où il est le plus important, cette concentration correspondant également au maximum de γ et de T_c dans l'état ordonné B2 (CsCl). Sur le tableau II.2 nous avons reporté les données expérimentales correspondant à cet échantillon à l'état écroui et recuit 1h à 1150°C.

Des mesures de T_c effectuées par R.FLUKIGER sur un échantillon $V_{55}Ru_{45}$ en poudre ont montré une transition assez étalée en température mais le début de la transition sur l'échantillon recuit (B2) permet de retrouver pratiquement la valeur de T_c mesurée sur l'échantillon massif. Par contre sur l'échantillon écroui (c.c.) T_c est nettement plus bas (tableau II.2). Les mesures de χ_m sur les mêmes échantillons en poudre ont été effectuées par P.BELLON à la température ambiante. La valeur sur la poudre recuite permet de retrouver celle de l'échantillon massif comme l'avaient également constaté CHU et al⁽²⁹⁾ sur leurs échantillons.

.../...

TABLEAU II-2

Résultats expérimentaux pour un échantillon $V_{55}Ru_{45}$ en poudre de structure cubique centrée (écroui) et de structure ordonnée. B2 cubique (CsCl) (recuit à 1150°C).

structure cristalline	T_c (°K)	X_m 10^{-6} uem mole ⁻¹	K_{iso}^V (%)	K_{ax}^V (%)	$R^V = (T_L T)^{-1}$ sec ⁻¹ K ⁻¹	$(T_L T)^{-\frac{1}{2}}$ sec ⁻¹ K ^{-1/2}
cubique centrée	1,6	136	0,48(1)	-0,10(5)	0,55(2)	0,74
B2 cubique	4,6	176	0,34(1)	+0,06(5)	2,57(8)	1,60

- Le chiffre entre parenthèses indique l'incertitude estimée sur le dernier chiffre.
- Les mesures de T_c ont été effectuées par R. Flukiger sur les échantillons en poudre.
- Les mesures de X_m^V ont été effectuées par Ph. Bellon à $T = 300^{\circ}K$ sur les échantillons en poudre.
- Les valeurs de K et R^V correspondent à des mesures effectuées respectivement à 300°K et 77°K.

Comme pour T_c , la valeur pour l'échantillon écroui (c.c) est plus faible. Des mesures de χ_m ont également été effectuées par A.TREYVAUD sur des échantillons en poudre, comprimés à la presse, écrouis et recuits 24h à 900°C. Ces résultats n'ont malheureusement pas pu être corrélés avec ceux de RMN par suite d'une forte présence d'impuretés de Fer et d'oxyde dans ces échantillons. Il est cependant intéressant de signaler que sur les deux échantillons mesurés correspondant à des concentrations de 45 et 48 at% Ru, après le recuit, nous avons observé sur les courbes $\chi_m(T)$ une très importante variation entre 100 et 200°K analogue à celle observée dans V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ⁽⁴²⁾ que nous pouvons peut être attribuer à l'oxyde de V-Ru.

Les valeurs de K_{iso}^V et K_{ax}^V reportées sur le tableau II.2 ont été obtenues à partir de mesures en RMN continue à la température ambiante en considérant que la forme du signal était due à une anisotropie de déplacement de Knight. Nous verrons que cette analyse des signaux n'est peut être pas la plus justifiée physiquement mais c'est la manière la plus simple d'obtenir une valeur de K_{iso}^V moyen pour une concentration donnée caractéristique de chaque phase en présence. Nous voyons sur la figure II.19 que la valeur de K_{iso}^V est pratiquement indépendante de la concentration dans la phase B2-cubique étant donné que pour les échantillons correspondant à 49 et 50 at% de Ru nous avons un mélange de phase B2 cub + B2 tétr. à la température ambiante. Nous constatons également sur cette figure que pour les échantillons $V_{55}Ru_{45}$ et $V_{54}Ru_{46}$ qui ne présentent pas de transition de phase à basse température le déplacement de Knight est pratiquement indépendant de la température dans les limites d'erreurs des mesures assez importantes ici $\pm 0,01\%$ du fait de la forte anisotropie des signaux. Dans la phase cubique-centrée, sur les échantillons écrouis, nous avons trouvé un déplacement de Knight plus élevé (0,48% au lieu de 0,34%) mais également

indépendant de la température de mesure et de la concentration dans les limites 45-51 at% de Ru, compte tenu toujours de l'erreur sur la détermination de K_{iso} ($\pm 0,02\%$) liée à la forte anisotropie des signaux.

La détermination du temps de relaxation spin-réseau T_1 de V^{51} dans l'échantillon $V_{55}Ru_{45}$ (B2) reportée dans le tableau II.2 a été effectuée à la température de l'azote liquide. A la température de l'hélium liquide nous avons une forte augmentation de $(T_1 T)^{-1/2}$ (de 1,6 à 2,2 sec K) $^{-1/2}$ qui est certainement due à la présence d'impuretés de Fer responsable également de l'augmentation de χ_m et particulièrement importante sur cet échantillon (voir fig.II.9). Dans les échantillons de structure B2 présentant l'instabilité structurale à basse température les mesures doivent être effectuées à la température ambiante sur des signaux beaucoup plus petits et d'autre part le taux de relaxation est beaucoup plus sensible que le déplacement de Knight à la température de recuit dans ce domaine. Nous pensons cependant qu'il peut être considéré comme pratiquement indépendant de la concentration entre 45 et 50 at% de Ru. Dans la phase cubique centrée (échantillon écroui) le taux de relaxation est beaucoup plus faible $(T_1 T)^{-1} = 0,55$ (sec K) $^{-1}$ pour 45 at% Ru) et pratiquement indépendant de la température sauf à très basse température (effet d'impureté) mais par contre diminue légèrement quand la concentration en Ruthénium augmente $(T, T)^{-1} = 0,36$ (sec K) $^{-1}$ pour 50at% Ru).

2 - ANALYSE DES RESULTATS

a/- INTERPRETATION DES SIGNAUX OBSERVES

Le fait que les signaux anormaux apparaissent dans un domaine de concentration où existe une phase ordonnée du type B2 (CsCl) et que la forme de ces signaux soit fortement dépendante de la température de recuit semble bien indiquer qu'ils sont à associer aux effets d'ordre. Si nous effectuons d'ailleurs sur des échantillons recuits un ecrouissage violent en passant par exemple la poudre métallique au moulin à bille, nous retrouvons des signaux analogues à ceux des échantillons non recuits. Les inhomogénéités de nos signaux de résonance peuvent s'analyser selon deux hypothèses:

- l'existence d'un déplacement de Knight anisotrope,
- l'existence de deux ou plusieurs signaux superposés et légèrement déplacés les uns par rapport aux autres.

L'anisotropie du déplacement de Knight a été observée dans différents métaux purs (Cd, Sn, Tl) de structure hexagonale ou tétragonale ainsi que dans les composés intermétalliques⁽³⁵⁾ de structure hexagonale ou de symétrie plus basse, ou encore dans des composés de symétrie cubique mais possédant des atomes dans des sites de symétrie inférieure à la symétrie cubique (phases Laves AB₂). C'est l'interaction dipolaire, non nulle dans ces cas là, qui est responsable de l'anisotropie. L'étude théorique de cet effet a été faite par BLOEMBERGEN et ROWLAND⁽³⁶⁾ dans le cas d'une symétrie axiale et d'un monocristal pour lequel on peut définir un déplacement de Knight $K_{\parallel}$ quand le champ magnétique est parallèle à l'axe de symétrie du cristal et un déplacement de Knight $K_{\perp}$ quand il lui est perpendiculaire. Dans le cas d'une poudre le déplacement de Knight

peut prendre toutes les valeurs entre $K_{//}$ et $K_{\perp}$ et on caractérise le signal par deux paramètres :

$$K_{iso} = \frac{1}{3} K_{//} + \frac{2}{3} K_{\perp}$$

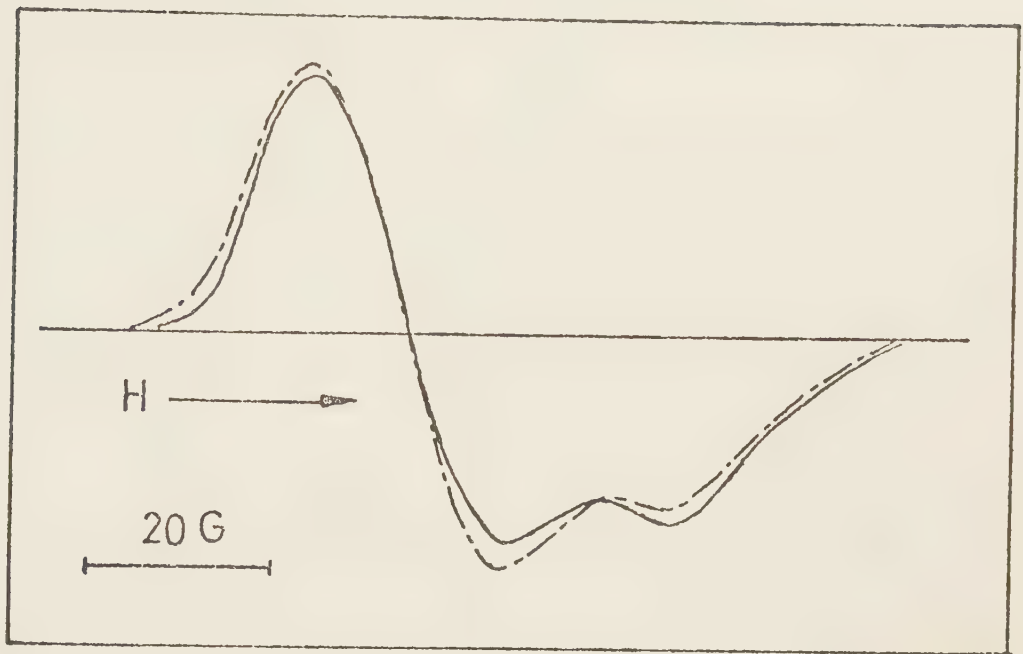
et
$$K_{ax} = \frac{1}{2} (K_{//} - K_{\perp})$$

Nous avons calculé des courbes théoriques correspondant à différents élargissements Gaussiens et différentes valeurs de l'anisotropie qui nous ont permis de retrouver la forme des signaux observés (figure II.17).

Il nous a été également possible de retrouver les signaux observés à partir de la superposition de deux ou trois signaux de même largeur mais d'intensité différente (fig. II.18). Cette décomposition se heurte cependant à une difficulté, c'est la nécessité de faire varier l'intensité relative des deux signaux lorsque l'intensité du champ magnétique varie. Ceci tient certainement à l'extrême simplicité de ce modèle. Pour le V-Mn, MEERWALL pour expliquer l'anisotropie de certains de ses signaux au voisinage de 50 at% de Mn a considéré que la raie observée était la résultante d'une somme de contributions correspondant à des concentrations locales différentes en Mn ayant des déplacements de Knight différents. Il obtient ainsi une bonne représentation de ses signaux mais ils correspondent à une anisotropie moins grande que celle que nous avons observé dans les alliages V-Ru.

D'autre part il faudrait tenir compte des variations d'élargissement possibles des raies élémentaires dues à la présence d'impuretés de Fer et à la dépendance en H/T du mécanisme RKKY. L'importance de l'effet doit également être associée dans notre cas à la variation importante de déplacement de Knight entre les phases c.c. écrouie, B2 cubique et B2 tétragonal et à la forte variation avec

ALLIAGE $V_{55}Ru_{45}$ NON RECUIT



ALLIAGE $V_{55}Ru_{45}$ RECUIT

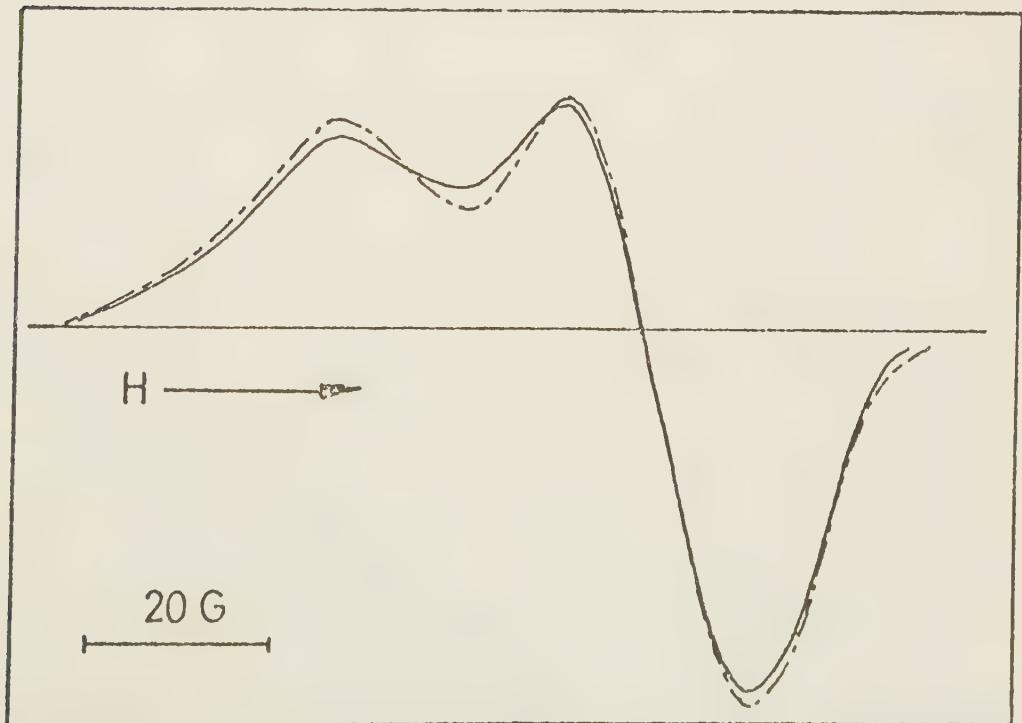
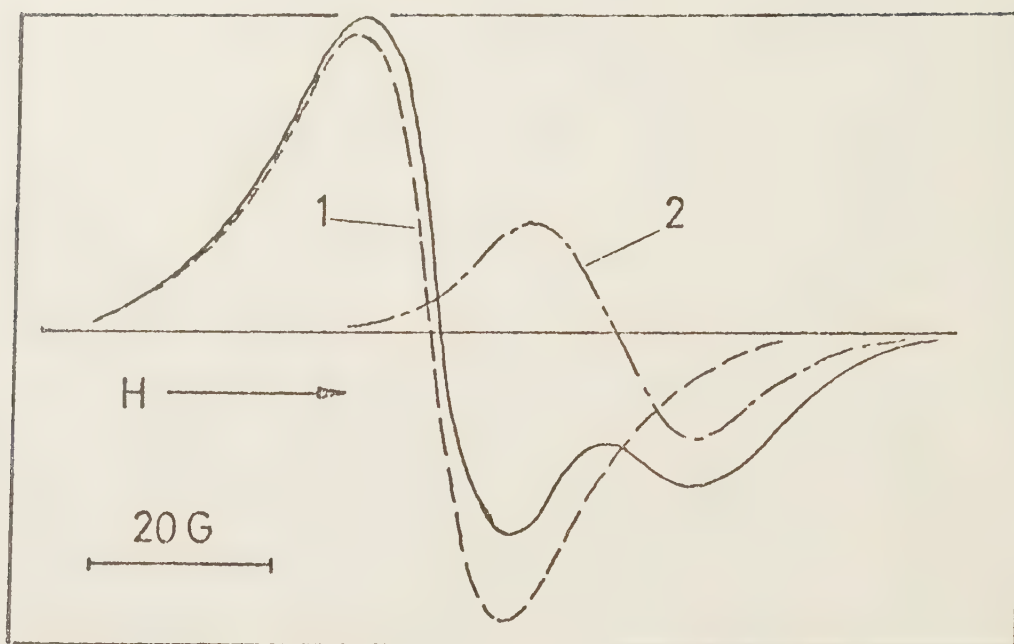


FIGURE II.17 - Comparaison courbes/expérimentales (—) et courbes calculées dans l'hypothèse d'une anisotropie de K^V (---)

ALLIAGE $V_{55}Ru_{45}$ NON RECUIT



ALLIAGE $V_{55}Ru_{45}$ RECUIT

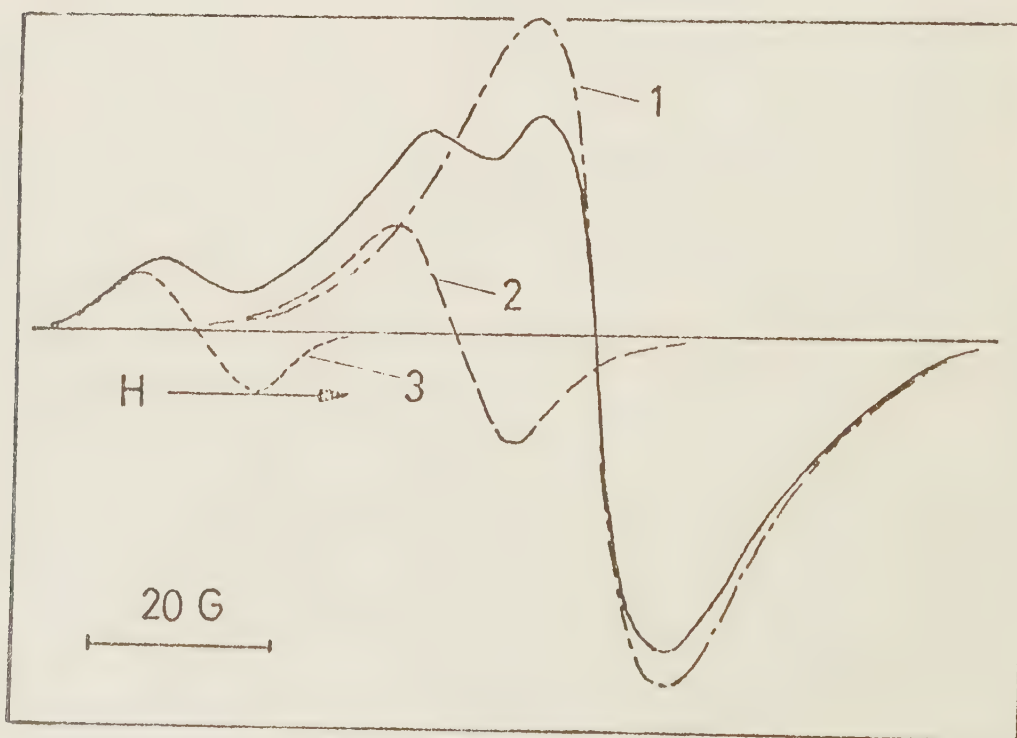


FIGURE II.18 - Décomposition de signaux de V^{51}
en raies élémentaires de même largeur

la concentration de la température de transition T_K entre les phases B2-cubique et B2-tétragonal.

Compte tenu de tous les mécanismes qui sont ici en présence il est pratiquement impossible de faire une analyse très précise des signaux de résonance. Il est cependant raisonnable de penser que :

- dans la phase écrouie ce sont les fluctuations locales de déplacement de Knight qui sont surtout responsables de l'anisotropie,
- dans la phase B2-tétragonale l'anisotropie est certainement essentiellement d'origine dipolaire, elle est d'ailleurs beaucoup plus faible, la distortion de la maille n'étant pas très importante et
- dans la phase B2-cubique on a une combinaison des deux effets, l'anisotropie dipolaire pouvant avoir son origine dans le fait que nous sommes dans une phase ordonnée non stoechiométrique. Quand on se rapproche de la composition stoechiométrique on voit d'ailleurs apparaître nettement une raie très étroite ($\Delta H = 6G$) caractéristique d'une phase ordonnée, à laquelle se superpose un élargissement dissymétrique sur les ailes de la courbe (figure II.12).

b/- ANALYSE DE K^V ET DE $(T_1T)^{-1}$

Les résultats expérimentaux concernant l'effet du traitement de recuit que nous avons résumé sur le tableau II.2 pour l'échantillon $V_{55}Ru_{45}$ nous montrent que quand on passe de la structure désordonnée (c.c) à la structure ordonnée (B2) on a : une augmentation de la température de transition supraconductrice T_c , de la susceptibilité magnétique χ_m de l'alliage et du taux de relaxation spin-réseau $(T_1T)^{-1}$ et une diminution du déplacement de Knight isotrope K_{iso} du noyau V^{51} .

Toutes ces variations semblent indiquer lors de cette transition une augmentation de la densité d'états-d au niveau de Fermi. A partir de cette hypothèse nous allons analyser le déplacement de Knight K_{iso}^V et le taux de relaxation spin-réseau $R^V = (T_1 T)^{-1}$ selon le modèle utilisé en Annexe pour les alliages V-Ru de structure cubique. Nous avons vu qu'en négligeant la contribution diamagnétique, le déplacement de Knight pouvait se mettre sous la forme :

$$K = K_s + K_d + K_{vv} \quad (II.3)$$

$$= \frac{1}{\mu_B N} \left[H_{hfs}^s \chi_s + H_{hfs}^d \chi_d + H_{hfs}^{orb} \chi_{vv} \right]$$

où les différents termes correspondent aux contributions de contact-s (K_s), de polarisation de coeur-d (K_d) et orbitale-d (K_{vv}).

Nous pouvons supposer que lors du passage de la phase désordonnée (c.c.) à la phase ordonnée B2 la contribution de contact -s reste constante étant donné que la bande s est très plate et la densité d'états-s relativement faible au niveau de Fermi. D'autre part si nous nous reportons à la figure II.20 où sont représentées la courbe de densité d'états en fonction de l'énergie pour un alliage V-Mn désordonné et ordonné (CsCl) calculée par J.YAMASHITA et S.ASANO⁽³³⁾ nous voyons que le passage de la phase désordonnée à la phase ordonnée entraîne une accentuation de la forme de la courbe avec une forte augmentation des pics et une forte diminution des vallées. Nous avons tout lieu de penser que dans le cas des alliages V-Ru le comportement est analogue sauf que pour les concentrations qui nous intéressent le niveau de Fermi est près d'un pic de densité d'état et la transition c.c.-B2(CsCl) doit se traduire par une forte augmentation de la densité d'états-d au niveau de Fermi.

.../...

Par contre nous voyons que l'allure moyenne de la bande est conservée et nous pensons par conséquent que la susceptibilité orbitale de Van Vleck qui comme nous l'avons vu en Annexe est en gros proportionnelle à l'inverse de la largeur moyenne de la bande ainsi qu'à son degré d'occupation peut être considérée comme inchangée lors de cette transition. Dans ces conditions la variation de susceptibilité magnétique entre les deux phases doit être attribuée uniquement au terme de spin d. Si nous prenons pour χ_{spin} la valeur calculée à partir des mesures de chaleur spécifique sans tenir compte de l'augmentation de γ due à l'interaction électron-phonon ni de l'augmentation de χ_{spin} due à l'échange nous trouvons une variation relative de

$$\frac{\Delta \chi}{\chi_{\text{spin}}} = 40 \%$$

Cette variation permet d'estimer une variation de la contribution de polarisation de coeur au déplacement de Knight, $(\Delta K_d)_{\text{est}} \cong 0,08\%$. Les mesures du déplacement de Knight nous donnent une valeur nettement plus importante $(\Delta K_d)_{\text{obs}} \cong 0,14\%$ si on attribue la variation du déplacement de Knight uniquement au terme de polarisation de coeur. Nous pensons que cette différence est au moins en partie due au fait que $(\Delta K_d)_{\text{obs}}$ traduit une variation de la susceptibilité magnétique χ_d locale au site du Vanadium et que celle-ci est certainement plus importante qu'au site Ruthénium, la variation donnée par les mesures de susceptibilité étant une valeur moyenne. D'autre part il est possible que la valeur de K^V mesurée entre les deux phases c.c. et B2 soit surestimée étant donné la forte anisotropie des signaux et le changement de signe de cette anisotropie lors du recuit, ce qui a certainement tendance à nous faire augmenter artificiellement ΔK_{iso} lors du dépouillement.

.../...

A partir des mesures du taux de relaxation spin-réseau $R^V = (T_1 T)^{-1}$ nous pouvons estimer la variation de densité d'états-d au niveau de Fermi $N_d(E_F)$ en supposant toujours la variation de densité d'états-s, $N_s(E_F)$ comme négligeable. Nous avons vu en annexe que le taux de relaxation pouvait se mettre sous la forme :

$$R = (T_1 T)^{-1} = 4 \pi \gamma_n^2 k_B \hbar \left\{ \left[N_s(E_F) \right]^2 \left[H_{hfs}^s \right]^2 + \right. \\ \left. q \left[N_d(E_F) \right]^2 \left[H_{hfs}^d \right]^2 + \right. \\ \left. p \left[N_d(E_F) \right]^2 \left[H_{hfs}^{orb} \right]^2 \right\} \quad (II.4)$$

d'où l'on tire :

$$R - R_s = A \left[N_d(E_F) \right]^2 \quad (II.5)$$

avec :

$$R_s = (T_1 T)_s^{-1} = 4 \pi \gamma_n^2 k_B \hbar \left[H_{hfs}^s \right]^2 \left[N_s(E_F) \right]^2 \quad (II.6)$$

$$A = 4 \pi \gamma_n^2 k_B \hbar \left\{ q \left[H_{hfs}^d \right]^2 + p \left[H_{hfs}^{orb} \right]^2 \right\} \quad (II.7)$$

A partir de la valeur estimée pour la contribution de contact-s au déplacement de Knight $K_s = 0,10\%$ (voir annexe), nous pouvons calculer R_s grâce à la relation de Korringa et on trouve :

$$R_s = 0,26 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Le coefficient A est calculé en prenant pour les champs hyperfins les valeurs estimées pour le Vanadium pur :

.../...

$$H_{hfs}^d = - 1,13 \cdot 10^5 \text{ Oe} / \mu_B \quad H_{hfs}^{orb} = 2,26 \cdot 10^5 \text{ Oe} / \mu_B$$

et pour les facteurs de réduction q et p, respectivement les valeurs 0,2 et 0,4 ce qui suppose une dégénérescence uniforme de la bande-d.

Nous obtenons alors pour la densité d'états locale-d au niveau de Fermi, dans la phase ordonnée B2

$$N_d(E_F) = 1,68 \text{ état } eV^{-1} \text{ at}^{-1} \quad (\text{par spin})$$

Nous pouvons comparer cette valeur à la valeur estimée à partir de la mesure de chaleur spécifique, qui a donné pour cet échantillon $\gamma = 7,40 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mole}^{-1}$; corrigée pour l'interaction électron-phonon. Nous avons effectué cette correction d'après la théorie de MAC MILLAN⁽³⁸⁾ en prenant pour la constante de couplage électron-phonon $\lambda = 0,55$ la valeur calculée à partir des mesures de θ_D et T_C de R.FLUKIGER⁽²⁴⁾. Nous trouvons :

$$\left[N_d(E_F) \right]^* = 1,01 \text{ état } eV^{-1} \text{ at}^{-1} \quad (\text{par spin})$$

Nous constatons que la valeur estimée à partir des mesures de relaxation est plus élevée que celle estimée à partir des mesures de γ par un facteur 1,66. Ce résultat est en bon accord avec celui observé sur le déplacement de Knight entre la valeur ΔK_d observée et ΔK_d estimée à partir des mesures de susceptibilité magnétique. Nous trouvons donc par les mesures de RMN une densité d'états-d locale au site V nettement plus élevée que la densité d'états-d moyenne déduite des mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique.

Dans la phase cubique-centrée désordonnée nos mesures de relaxation nous permettent d'estimer pour $N_d(E_F)$ la valeur:

.../...

$$N_d(E_F) = 0.59 \text{ état } eV^{-1} \text{ at}^{-1} \quad (\text{par spin})$$

Il y a donc une réduction de la densité d'états-d locale au site du Vanadium pratiquement par un facteur 3. Ces résultats laissent supposer que dans ces alliages les propriétés locales aux sites V et aux sites Ru sont très différentes et qu'elles sont particulièrement sensibles à l'effet d'ordre au site V. Nous pouvons peut-être comprendre ce comportement en nous référant aux courbes de densité d'états⁽³³⁾ calculées par J.YAMASHITA et S.ASANO pour certains alliages de métaux de transition de structure CsCl (VMn, TiFe, ScCo). Nous avons reporté sur la figure II.20 leurs résultats pour VMn et TiFe et nous voyons que l'effet d'ordre peut entraîner une forte augmentation de densité d'états lorsque le niveau de Fermi est près d'un pic ce qui est justement le cas pour $V_{55}Ru_{45}$. Ceci montre l'intérêt qu'il y aurait à faire un calcul de bande sur les alliages VRu pour pouvoir analyser d'une manière plus complète et plus satisfaisante nos résultats de RMN.

D - ETUDE PAR RMN DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE

1) - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons indiqué au paragraphe précédent les quelques différences qui existaient entre nos échantillons et ceux de C.W.CHU⁽²⁹⁾ ainsi que l'effet d'impureté sur les mesures de susceptibilité magnétique et du taux de relaxation spin-réseau R^V à basse température aussi nous ne reviendrons pas sur ces points.

Sur la figure II.19 nous avons reporté les résultats de mesure du déplacement de Knight K^V (en fait K_{iso}^V) du noyau V^{51} dans les différents domaines. Les mesures dans la phase B2-cub ont été effectuées à 300°K, 77°K et 4,2°K pour les concentrations en Ru, C = 45 et 46 at%, à 300°K pour C > 46 at%. Dans la phase B2-tétr. les mesures ont été effectuées à 77°K et 4,2°K c'est-à-dire à des températures $T < T_K$. Il s'agit évidemment ici d'échantillons recuits 60h à 800°C donc ordonnés comme l'ont indiqué les mesures aux rayons X. Comme nous l'avons vu la forme des signaux évolue très vite lors des recuits à relativement basse température mais ne bouge pratiquement plus au delà de 800°C. Il en est de même du déplacement de Knight qui semble donc surtout sensible à l'ordre à courte distance. Nous constatons sur la figure II.19 que le déplacement de Knight dans la phase B2-cub est indépendant de la concentration alors que dans la phase tétragonale on a une légère augmentation entre 47 et 50 at% de Ru. Nous avons vu que le déplacement de Knight était pratiquement indépendant de la température dans la phase B2-cub nous voyons qu'il en est de même dans la phase B2-tétr. Par contre il y a une forte variation du déplacement de Knight lors de la transformation martensitique ainsi pour l'échantillon $V_{52}Ru_{48}$ qui nous paraît être le meilleur pour caractériser cette

.../...

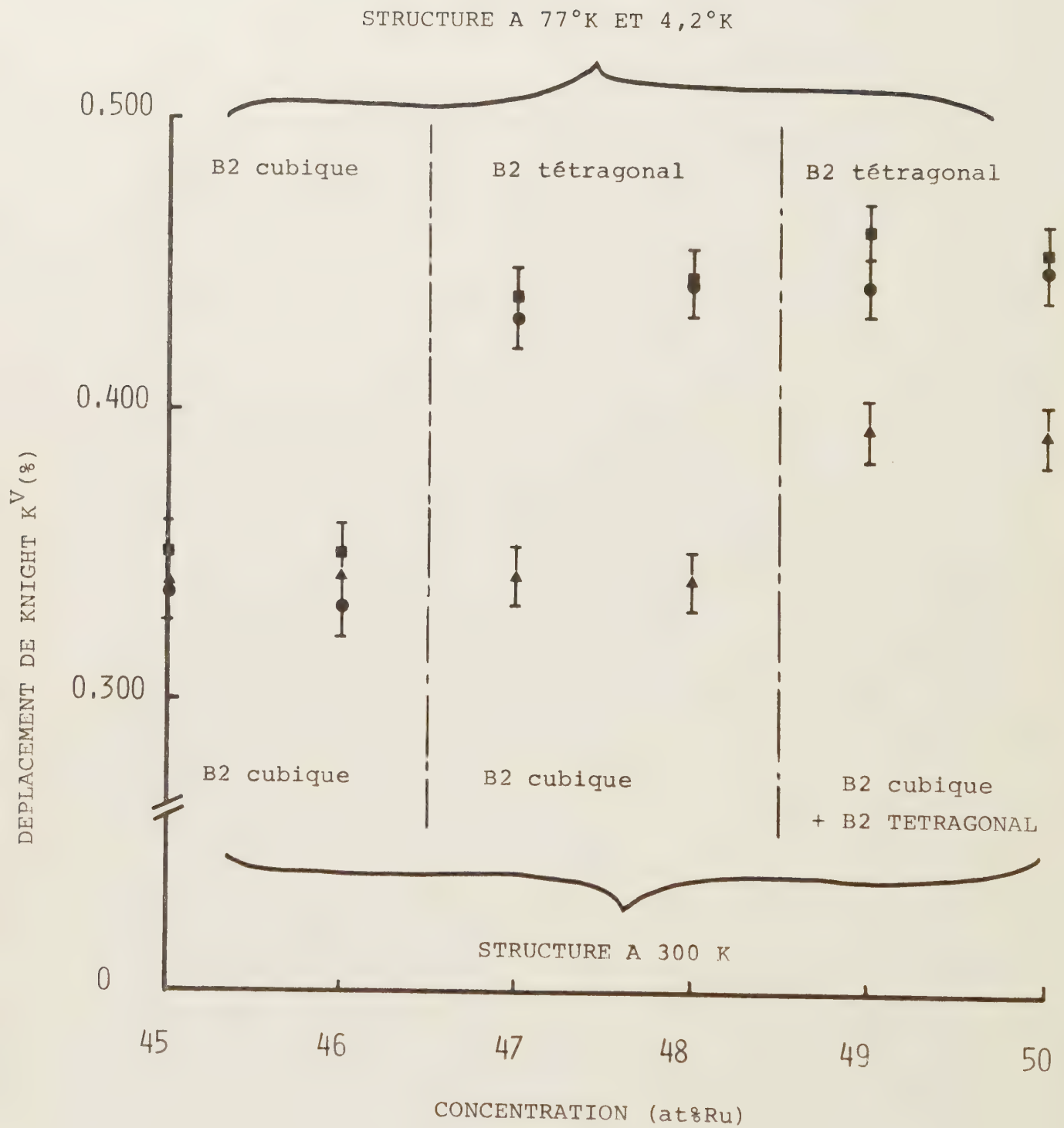


FIGURE II.19 - Déplacement de Knight K^V dans les phases B2-cub et B2-tétr des alliages V-Ru (▲ 300°K, ● 77°K, ■ 4,2°K)

transformation nous avons $K^V = + 0,34\%$ dans la phase B2-cub et $K^V = + 0,44\%$ dans la phase B2-tétr.

En ce qui concerne le taux de relaxation spin-réseau R^V nous avons vu que dans la phase B2-cub il était très sensible au traitement de recuit donc au degré d'ordre de l'échantillon. Dans la phase B2-tétr R^V est beaucoup moins sensible au traitement de recuit par suite sans doute de la plus faible densité d'état et nous pensons que nos mesures effectuées sur des échantillons recuits à 800°C ne devraient pas être majorées de plus de 10% pour correspondre à une phase B2-tétr parfaitement recuite. Nous constatons par contre sur le tableau II.3 que le taux de relaxation varie légèrement avec la concentration et diminue quand on passe de 47 à 51 at% de Ru.

Comme dans la phase cubique nous avons également observé à très basse température dans la phase B2-tétr une augmentation du taux de relaxation liée à la présence d'impuretés de Fer.

Sur le tableau II.4 nous avons reporté les données expérimentales concernant l'échantillon $V_{52}Ru_{48}$ sur lequel il est le plus facile d'étudier complètement la transformation martensitique étant donné la valeur de T_K pour cette concentration (200°K). Par des mesures en RMN continue nous avons trouvé que la transformation martensitique s'étalait sur un intervalle de température d'environ 50°K mais il est difficile de faire des mesures précises compte tenu de la forte anisotropie des signaux. Cette valeur est plus grande que celle déterminée par les mesures de ρ et χ_m mais nous pensons que cela est lié à l'existence d'une micro-distribution de concentration à laquelle sont très sensibles les mesures de RMN.

TABLEAU II-3

Résultats des mesures du taux de relaxation $(T_1 T)^{-1}$
de V^{51} dans les alliages $V_x Ru_{1-x}$ de structure cristalline
B2-tétragonal (Mesures effectuées à 77°K).

C (at % Ru)	47	48	49	50	51
$(T_1 T)^{-1}$ (sec K) ⁻¹	1,32(2)	0,96(2)	0,86 [*] (2)	0,81(2)	0,64(2)

- Le chiffre entre parenthèses indique l'incertitude estimée sur le dernier chiffre.
- La valeur marquée d'un astérisque a été obtenue par interpolation.

TABLEAU II-4

Résultats expérimentaux concernant l'échantillon $V_{52}Ru_{48}$

T_c (°K)	T_k (°K)	γ (mJ K ⁻² mole ⁻¹)	λ (Mac Millan)
<1,2	200	4,1*	<0,42*

* Valeurs obtenues par interpolation d'après le travail de C.W. Chu⁽²⁹⁾

- Les valeurs de T_c , γ et λ sont à attribuer à la phase B2-tétr.

structure cristalline	χ_m 10 ⁻⁶ uem mole ⁻¹	K^V (%)	$R^V = (T_1 T)^{-1}$ sec ⁻¹ K ⁻¹	$(T_1 T)^{-\frac{1}{2}}$ sec ^{-1/2} K ^{-1/2}
B2 cub.	183	0,34(1)	2,57(8)	1,60
B2 tétr.	140	0,44(1)	0,96(2)	0,98

- χ_m Valeurs pour un échantillon massif à 200°K (B2 cub) et 77°K (B2 tétr.) d'après les mesures de $\chi_m(T)$ de A. Treyvaud.
- K^V Valeurs à 300°K pour B2 cub. et à 77°K pour B2 tétr. mesurées sur un échantillon en poudre recuit à 800°C.
- R^V Valeur mesurée à 77°K pour B2 tétragonal. Pour B2 cub nous avons pris la valeur de 45 at % Ru qui correspond à un meilleur traitement thermique et des conditions de mesure plus favorables (77°K).

2) - ANALYSE DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux résumés sur le tableau II.4 pour 48 at% Ru nous montrent que la transformation martensitique s'accompagne d'une diminution de la susceptibilité magnétique χ_m et du taux de relaxation spin-réseau R^V et d'une augmentation du déplacement de Knight K^V . Les travaux de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾ suggèrent que la transition électronique qui accompagne cette transformation est caractérisée par une diminution de la densité d'états des électrons-d au niveau de Fermi. Nous allons analyser nos résultats à partir de cette hypothèse et les comparer avec ceux obtenus dans la transition ordre-désordre (cubique-B2 cub.).

En ce qui concerne le déplacement de Knight nous reprenons la décomposition de la formule II.4 mettant en évidence les différentes contributions. Comme dans le cas précédent il est raisonnable de penser que le terme de contact K_s et le terme orbital K_{vv} restent inchangés lors de la transition et que seul le terme de polarisation de coeur K_d est affecté par la transition électronique. Nous prenons pour χ_{spin} la valeur tirée de la mesure de γ , non corrigée pour l'interaction électron-phonon pour 45 at% Ru et nous la supposons constante dans la phase cubique B2 de 45 à 50 at% Ru. Cette hypothèse est raisonnable étant donné que dans le même domaine les variations de χ_m et K^V sont de l'ordre de 5% et les variations de $R^V \cong 10\%$. Nous négligeons également l'augmentation par échange de χ_{spin} que nous supposons compensée par l'effet de l'interaction électron-phonon sur γ . Dans ces conditions la variation relative de la contribution de spin à la susceptibilité magnétique lors de la transition est

$$\frac{\Delta\chi}{\chi_{spin}} = 42\%$$

.../...

c'est-à-dire pratiquement la même que lors de la transition B2 - c.c. La variation de déplacement de Knight qui en résulte est $(\Delta K_d^V) = (\Delta K_{est}^V) = 0,085\%$ alors que les mesures de déplacement de Knight nous donnent pour cette variation $(\Delta K_{obs}) = 0,10\%$. Nous constatons que la divergence entre les deux valeurs est moins grande que dans le cas précédent. Nous pensons que cela tient en partie à une meilleure détermination du déplacement de Knight les mesures étant faites sur de la poudre recuite et l'anisotropie de même signe dans les deux phases et relativement faible sur cet échantillon (voir fig.II-12 et II-13). La différence entre la valeur estimée à partir de la variation de χ et la valeur mesurée peut donc simplement traduire le fait que la susceptibilité magnétique de spin locale au site Vanadium est plus élevée de 15% que la susceptibilité magnétique de spin de l'alliage ce qui est parfaitement raisonnable comme ordre de grandeur. Le fait que la différence entre la valeur locale et la valeur moyenne de la variation soit moins importante que dans la transformation ordre-désordre vient peut être aussi du fait qu'il s'agit ici d'une transition entre deux phases ordonnées B2 et B2 tétr. Il y a donc une distorsion de la maille cristalline d'ailleurs assez faible mais les sites V gardent les mêmes voisins. Pour ce qui est du taux de relaxation spin-réseau R^V si nous nous reportons aux formules II.5 à 8 et nous plaçons dans les mêmes hypothèses nous trouvons pour l'échantillon $V_{52}Ru_{48}$ dans la phase B2-téragonale une densité d'états-d locale au site V :

$$N_d(E_F) = 0,93 \text{ état eV}^{-1} \text{ at}^{-1} \quad (\text{par spin})$$

Nous pouvons comparer cette valeur à la valeur moyenne obtenue à partir de la mesure de γ dans cette phase ($4,1 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mole}^{-1}$) corrigée pour l'interaction électron-phonon avec $\lambda = 0,42$, ce qui nous donne

.../...

$$\left[N_d(E_F) \right]^* = 0,61 \text{ état } eV^{-1} \text{ at}^{-1} \quad (\text{par spin})$$

La valeur estimée à partir de γ est beaucoup plus faible que celle déduite des mesures de relaxation mais nous pensons que cela est en grande partie due à ce que la correction pour l'interaction électron-phonon a été surestimée du fait que la valeur de λ utilisée est une limite supérieure trop élevée. Si nous négligeons l'interaction électron-phonon la différence entre les deux valeurs tombe à environ 10% c'est-à-dire légèrement inférieure à ce que nous avons trouvé pour le déplacement de Knight entre la valeur locale et la valeur moyenne de χ (15%).

Une autre source d'erreur peut venir dans cette estimation, des valeurs des champs hyperfins-d et orbital que nous avons utilisé (ce sont ceux estimés pour le Vanadium pur) ainsi que des facteurs de réduction p et q. Il faut remarquer en effet que la formule II.5 n'est correcte avec les facteurs p et q définis comme nous l'avons fait en annexe (formules A.19 et A.20) que dans le cas où le noyau est dans un site de symétrie cubique. Quand la symétrie est inférieure comme l'a montré A. NARATH⁽³⁷⁾ pour une symétrie hexagonale il faut modifier p et q pour tenir compte d'un mélange s-d et d'une anisotropie du terme orbital. Compte tenu cependant de la faible distorsion de la maille tétragonale nous pouvons penser que ces corrections restent faibles.

Si nous comparons les valeurs de $N_d(E_F)$ estimées à partir de la relaxation dans les phases B2-cub et B2-tétr nous trouvons une diminution de la densité d'états-d locale au niveau de Fermi

$$\frac{\Delta N_d(E_F)}{N_d(E_F)} \approx 45\%$$

en bon accord avec la valeur obtenue pour $\Delta\chi / \chi$ spin.

Sur le tableau II.5 nous avons reporté les valeurs de la densité d'états $N_d(E_F)$ calculées à partir des mesures du taux de relaxation spin-réseau R^V et les valeurs $N_d(E_F)$ calculés à partir des mesures de γ et des valeurs de λ tirées du travail de C.W.CHU et al⁽²⁹⁾, dans la phase B2-tétragonal en fonction de la concentration C en Ruthénium. Nous constatons comme ci-dessus que la densité d'états calculée à partir de la relaxation est systématiquement plus élevée que celle calculée à partir de γ par suite, comme nous l'avons dit, du fait que dans le calcul à partir de γ nous avons surestimé l'interaction électron-phonon.

Nous constatons également sur ce tableau que la variation de la densité d'états locale au site Vanadium $N_d(E_F)$ et la densité d'états moyenne $[N_d(E_F)]^*$ varient de la même façon dans la phase tétragonale entre 48 et 50 at% Ru. Ce n'est plus le cas pour les concentrations 47 et 51 at% Ru qui sont à la limite du domaine d'existence de la phase tétragonale et où la densité d'états locale est certainement plus sensible aux fluctuations locales de concentration.

L'étude par RMN de la transformation martensitique B2 cub-B2 tétr confirme donc les conclusions de l'étude de C.W. CHU et al⁽²⁹⁾ et montre bien que le fait essentiel est la transition électronique qui accompagne cette transformation et qui se traduit par une forte diminution de la densité d'états-d au niveau de Fermi. Elle montre également que dans la phase tétragonale comme dans la phase cubique les propriétés locales étudiées en RMN au site V reflètent assez bien les propriétés moyennes de l'alliage comme le confirme également un travail récent de L.B.WELSH et al⁽³⁹⁾, sauf près des limites de phases. La densité d'états locale au site V déterminée à partir des mesures du taux de relaxation et du déplacement de Knight est cependant plus élevée dans les deux phases que la densité moyenne de l'alliage.

.../...

TABLEAU II-5

Estimation de la densité d'états-d $N_d(E_F)$ au niveau de Fermi à partir des mesures de $(T_1 T)^{-1}$ et γ dans la phase B2 tétr. des alliages $V_x Ru_{1-x}$.

C (at % Ru)	47	48	49	50	51
$R^V = (T_1 T)^{-1}$ ($\text{sec}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,32	0,96	(0,86)	0,81	0,64
$N_d(E_F)$ (état $\text{eV}^{-1} \text{at}^{-1}$)	1,60	0,93	0,86	0,82	0,67
γ ($\text{mJ K}^{-2} \text{mole}^{-1}$)	5,40	(4,1)	(3,65)	3,55	3,75
λ (Mac Millan)	< 0,48	(< 0,42)	(< 0,39)	< 0,38	< 0,42
$N_d(E_F))^*$ (état $\text{eV}^{-1} \text{at}^{-1}$)	0,77	0,61	0,55	0,54	0,56
$\frac{N_d(E_F)}{N_d(E_F))^*}$	2,07	1,52	1,56	1,52	1,19

- Les valeurs entre parenthèses sont des valeurs interpolées.

- Les valeurs de γ et λ sont tirées du travail de C.W. Chu et al⁽²⁹⁾

La forte variation de densité d'états locale-d ($\approx 45\%$) associée à une distorsion relativement faible de la maille lors de la transformation martensitique ($\approx 6\%$) est certainement due à la forme particulière de la structure de bande de la phase B2(CsCl)⁽³³⁾. Aussi il serait extrêmement intéressant de calculer la structure de bande pour le composé VRu de structure B2 et d'étudier sa stabilité vis à vis d'une déformation tétragonale comme l'ont fait J.LABBE et J.FRIEDEL pour les Al5⁽⁴³⁾.

E - CONCLUSION

L'étude par RMN des alliages Vanadium-Ruthénium de structure B2 (CsCl) a permis de compléter les résultats obtenus en résistivité électrique et susceptibilité magnétique en ce qui concerne l'étude de la transformation martensitique observée dans ces alliages pour 45 à 51 at% Ru. Il est intéressant de remarquer que la distorsion relativement faible de la maille lors de cette transformation ($\approx 6\%$) s'accompagne d'une variation importante des propriétés électroniques ($>50\%$) certainement due à une forte réduction de la densité d'états-d à la surface de Fermi que les mesures du taux de relaxation permettent d'estimer localement à $\approx 45\%$ sur les sites Vanadium.

Nos mesures de RMN ont permis également de mettre en évidence une réduction du même ordre de grandeur de la densité d'états-d à la surface de Fermi entre la structure ordonnée B2 (CsCl) et la structure désordonnée cubique-centrée. Nous devons cependant noter qu'une mesure de la température de transition supraconductrice T_c sur un échantillon en poudre de structure cubique-centrée a donné une valeur de $1,6^\circ\text{K}$ contre $4,6^\circ\text{K}$ dans la phase ordonnée B2 (pour 45 at% Ru), alors que la phase ordonnée B2-tétragonale n'est pas supraconductrice au dessus de $0,17^\circ\text{K}$. Aussi il se peut que cette réduction dramatique de la supraconductivité dans la phase tétragonale ne soit pas uniquement due à la variation de densité d'états-d au niveau de Fermi⁽²⁹⁾.

Pour arriver à mieux comprendre la nature de cette transformation martensitique et par conséquent les conditions de stabilité de la structure B2 (CsCl) dans les alliages de transition il serait nécessaire de poursuivre son étude sur d'autres systèmes qui ont la même structure et qui présentent les mêmes anomalies que le système V-Ru dans le comportement de γ et T_c comme par exemple TaRu, La (Ag, Cd, Tl) ou Y Ag. Des anomalies de susceptibilité magnétiques accompagnant une

transformation martensitique viennent d'être mise en évidence dans le composé intermétallique pseudo-binaire $\text{LaAg}_x\text{In}_{1-x}$ (40).

Il semble aussi très prometteur de pouvoir s'appuyer sur des calculs de structure de bande comme ceux effectués par la méthode K.K.R. par J.YAMASHITA et S.ASANO sur la transition anti-ferromagnétique dans le Cr et plus récemment sur les alliages de métaux de transition de type CsCl (VMn, TiFe, ScCo, ScCu) ⁽³³⁾.

La théorie des bandes apporte en effet des informations très intéressantes sur la stabilité de la structure CsCl. Elle a permis ainsi de mettre en évidence l'existence dans les alliages de métaux de transition de structure CsCl d'un "gap" d'énergie qui partage pratiquement les bandes d'énergie en deux parties. Cela se traduit sur les courbes de densité d'états par une profonde vallée au milieu de la courbe comme nous pouvons le voir pour VMn et TiFe sur la fig.II.20. Cette vallée peut encore exister dans la structure désordonnée comme on peut le voir sur la même figure pour le VMn mais elle peut disparaître complètement quand la différence de potentiel entre les deux atomes constituants de l'alliage devient importante comme pour le TiFe ⁽³³⁾. Dans ce dernier cas la structure CsCl est très stable et nous pensons que la situation du VRu doit se rapprocher de ce cas étant donné la différence de valence entre le Vanadium et le Ruthénium et de plus le fait que le Ru est un élément 4d. Ainsi l'atténuation de la structure fine de la courbe de densité d'états pourrait expliquer que le déplacement de Knight varie relativement peu dans la phase désordonnée c.c. entre 35 et 45 at% Ru (de 0,54 à 0,48%) alors que dans la structure ordonnée B2 apparaît un pic de densité d'états après la vallée qui pourrait expliquer la forte variation du déplacement de Knight dans le même domaine (de 0,54 à 0,34%) essentiellement due à la variation

.../...

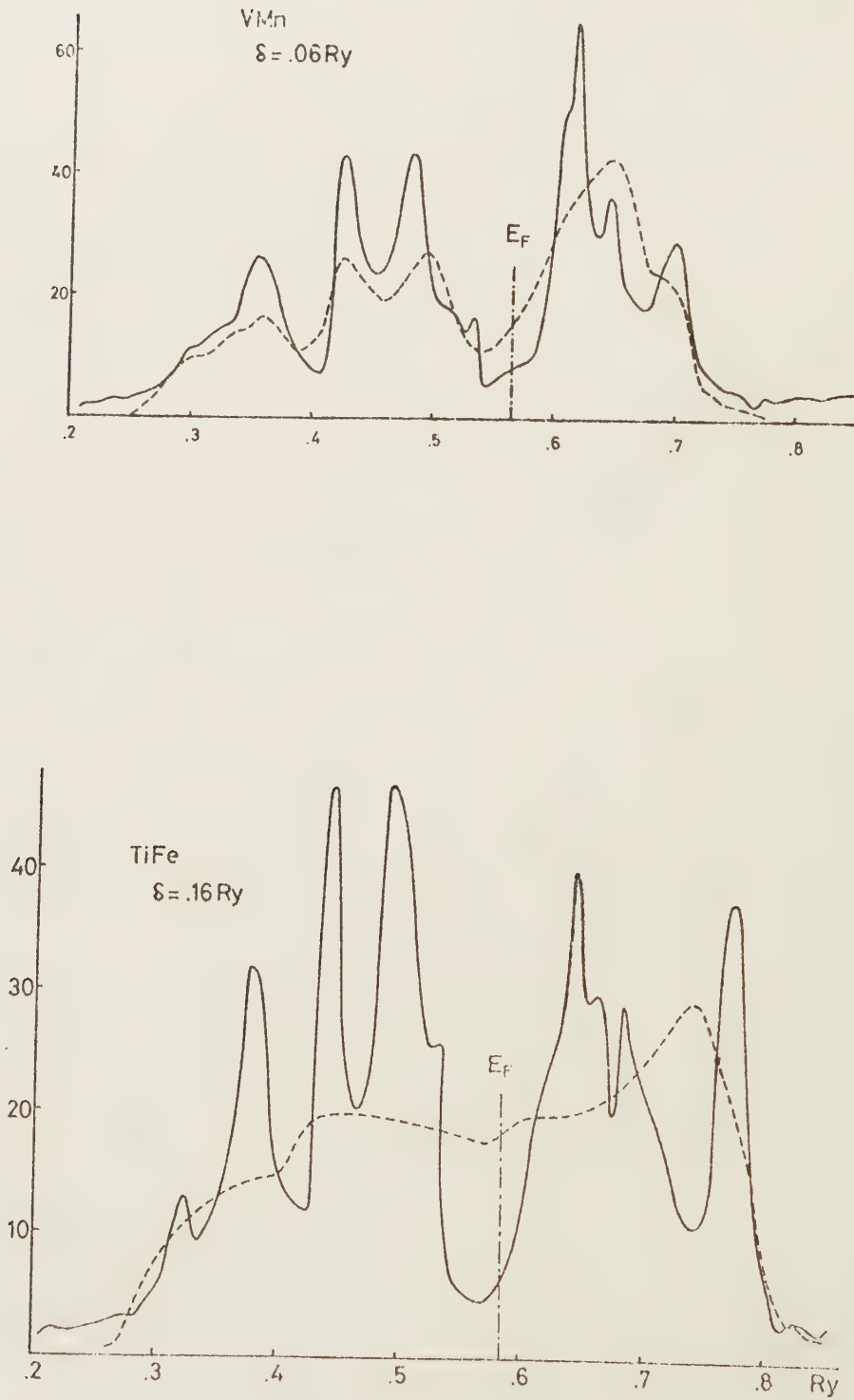


FIGURE II.20

Densité d'états électroniques de VMn et TiFe dans l'état ordonné (courbes en trait plein) et dans l'état désordonné (courbe en tirets) d'après J.YAMASHITA et S.ASANO⁽³³⁾.

du terme de polarisation de coeur. Une telle différence entre la courbe de densité d'états de la phase c.c. et de la phase ordonnée B2 permet peut être d'expliquer les déviations au modèle de bande rigide que nous avons observé dans l'analyse du déplacement de Knight K^V pour les concentrations $C < 30$ at% Ru, alors qu'il est bien suivi dans la phase ordonnée où la symétrie du réseau de type CsCl redonne à la courbe de densité d'états le caractère qu'elle a dans le métal de transition c.c. pur⁽³³⁾.

Quand la différence de valence entre les atomes est importante comme justement pour les alliages VRu, la condition de neutralité de la charge n'est pas parfaitement respectée et il apparaît un certain caractère ionique dans les liaisons du réseau⁽³³⁾. Ceci peut expliquer que les propriétés locales (RMN) présentent des différences avec les propriétés moyennes de l'alliage (γ, χ_m) comme nous l'avons observé. Il serait donc intéressant de faire un calcul de densité d'états dans la structure c.c. désordonnée des alliages VRu pour pouvoir faire une meilleure analyse de nos résultats expérimentaux. Il nous faut encore remarquer que pour le système VRu, si on se reporte à la courbe de γ extraite du travail de R. FLUKIGER et al⁽²⁴⁾ (fig.A-1), nous voyons que le minimum de densité d'états se situe entre 5,8 et 6,0 électrons/atome donc pour une concentration $C < 50$ at% Ru, et que le niveau de Fermi dans l'alliage $V_{50}Ru_{50}$ de structure B2 (CsCl) doit se situer près d'un pic à forte densité d'états. Cette phase n'est malheureusement pas stable à cette composition et nous observons une déformation tétragonale qui réduit fortement la densité d'états-d. Il serait donc très intéressant de calculer la structure de bande de ce composé VRu et d'étudier sa stabilité à la fois vis à vis de la structure c.c. désordonnée et d'une déformation tétragonale pour essayer de mieux comprendre l'origine de la disparition de la supraconductivité lors de cette transition.

.../...

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

- 1 - F.HEINIGER, E.BUCHER, J.MULLER, Phys.Cond. Mat.5, 243 (1966)
- 2 - M.SHIMIZU, T.TAKAHASHI, A.KATSUKI, J.Phys. Soc. Japan, 18, 1192 (1963)
- 3 - D.O.VAN OSTENBURG, D.J.LAM, H.D.TRAPP, D.E.MAC LEOD, Phys.Rev.128, 1550 (1962)
- 4 - D.J.LAM, D.O.VAN OSTENBURG, M.V.NEVITT, H.D. TRAPP, D.W.PRACHT, Phys.Rev. 131, 1428 (1963)
- 5 - D.O. VAN OSTENBURG, D.J.LAM, H.D.TRAPP; D.W. PRACHT, T.J.ROWLAND Phys.Rev. 135, 2A,455 (1964)
- 6 - D.J.LAM, J.J.SPOKAS, D.O.VAN OSTENBURG, Phys.Rev.156, 735 (1967)
- 7 - E.VON MEERWALL, D.S.SCHREIBER, Phys.Rev. B, 3, 1 (1971)
- 8 - E.Z.KURMAEV, S.A.NEMNONOV, V.P.BELASH, E.M.SAVIT-SKII, YU.V.EFIMOV, Phys.Stat.Sol(b) 48,K73 (1971)
- 9 - R.J.NOER, Proc Phys Soc. (London)84, 599 (1964)
- 10 - R.G.BARNES, T.P.GRAHAM, J.Appl.Phys.36,3(II), 938 (1965)
- 11 - L.E.DRAIN, J.Phys Radium,23, 745 (1962)
- 12 - E.VON.MEERWALL, D.S.SCHREIBER, Phys.Letters 28, 7A, 495 (1969)
- 13 - E.VON MEERWALL, T.J.ROWLAND, Solid State com 9 305 (1971)
- 14 - E.VON MEERWALL, D.S.SCHREIBER, Solid State com 9 1165 (1971)
- 15 - D.O.VAN OSTENBURG, C.H.SOWERS, J.J.SPOKAS, Phys.Letters 20, 5, 461 (1966)
- 16 - L.E.DRAIN, Bull.Ampère 9 425 (1960)
- 17 - D.O.VAN OSTENBURG, H.D.TRAPP, D.J.LAM, Phys.Rev. 126, 3, 938 (1962)

- 18 - D.O.VAN OSTENBURG, J.J.SPOKAS, D.J.LAM, Phys. Rev.139, 3A, 713 (1965)
- 19 - M.BERNASSON, P.DESCOUTS, P.DONZE, A.TREYVAUD, J.Phys.Chem.Solids, 30, 2453 (1969)
- 20 - M.BERNASSON, P.DESCOUTS, J.L.PAGE, R.PRIMA, J.Phys.F.Metal.Phys.1, 334 (1971)
- 21 - J.BUTTER WORTH, Proc.phys.Soc.(London),83,71 (1964)
- 22 - C.H.CHENG, C.T.WEI, P.A.BECK, Phys.Rev. 120, 2, 426 (1960)
- 23 - C.H.CHENG, K.P.GUPTA, E.C.VAN REUTH, P.A.BECK, Phys. Rev. 126, 2030 (1962)
- 24 - R.FLUKIGER, F.HEINIGER, J.MULLER, 11th.conf. Low.Temp.Phys.p 1021 (1968)
- 25 - B.G.CHILDS, W.E.GARDNER, J.PENFOLD, Phil.Mag 5, 1267 (1960)
- 26 - J.FRIEDEL, Canad.J.Phys.34, 1190 (1956)
- 27 - A.BLANDIN, E.DANIEL, J.FRIEDEL, J.Phil.Mag.4, 180 (1959)
- 28 - E.RAUB, W.FRITZSCHE, Z.Metall k.54, 21 (1963)
- 29 - C.W.CHU, E.BUCHER, A.S.COOPER, J.P.MAITA Phys.Rev. B,4,320 (1971)
- 30 - M.MAREZIO, P.D.DERNIER, C.W.CHU.Phys.Rev. B, 4, 2825 (1971)
- 31 - T.A.READ et al U.S. At Energy Comm. T.I.D. - 13459 (1961)
- 32 - F.HEINIGER (Communication privée)
- 33 - J.YAMASHITA, S.ASANO Prog.Theor.Phys.48 2119 (1972)
- 34 - A.M.CLOGSTON, B.T.MATTHIAS, M.PETER, H.J.WILLIAMS, E.CORENZWIT, R.C.SHERWOOD, Phys.Rev.125, 541(1961)
- 35 - R.G.BARNES, W.H.JONES, Jr, T.P.GRAHAM, Phys.Rev. Lett. 6,221, (1961)
- 36 - N.BLOEMBERGEN, T.J.ROWLAND, Acta.Metall. 1,731 (1953)

- 37 - A.NARATH, in Hyperfine Interactions
Ed. A.J.FREEMAN R.D.FRANKEL (1967)
- 38 - W.L.MAC MILLAN, Phys.Rev. 167, 331 (1968)
- 39 - L.B.WELSH et C.W.CHU Phys.Rev. B.8, 1026 (1973)
- 40 - D.T.VIGREN, J.KUBLER, S.METHFESSEL
Phys.Rev. B (Nov.1973)
- 41 - D.A.PAPACONSTANTOPOULOS, J.R.ANDERSON, J.W.McCAFFREY
Phys.Rev. B,5, 1214 (1972)
- 42 - P.H.CARR, S.FONER, J.Appl.Phys. 31, 3445 (1960)
A.MENTH, J.P.REMEIKA, Phys.Rev. B,2, 3756 (1970)
- 43 - J.LABBE, J.FRIEDEL, J.Physique, 27, 153 (1966)
et J.Physique, 27, 303 (1966)

CHAPITRE III

ETUDE PAR RMN DES COMPOSES INTERMETALLIQUES La_3In ET La_3Tl

INTRODUCTION

A - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET SUPRACONDUCTRICES DU La_3In ET DU La_3Tl

- 1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU La_3In ET DU La_3Tl
- 2 - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES TERNAIRES La_3XC ET $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$
- 3 - STABILITE CRISTALLINE ET SUPRACONDUCTIVITE
- 4 - COMPARAISON DU La_3In ET DU La_3Tl AVEC La cfc SOUS PRESSION

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MESURES PRELIMINAIRES

- 1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS
- 2 - MESURES DE T_c et H_{C2}
- 3 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1 - La_3In ET La_3Tl
 - a/- Déplacement de Knight
 - b/- Taux de relaxation spin-réseau
- 2 - ALLIAGES TERNAIRES $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$ ET La_3XC

D - ANALYSE DES RESULTATS

- 1 - La_3In ET La_3Tl
- 2 - ALLIAGES TERNAIRES $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$ ET La_3XC

E - CONCLUSION

INTRODUCTION

Le Lanthane pur est le seul élément des terres-rares supraconducteur à la pression normale. Il cristallise sous deux formes allotropiques : la structure cubique face centrée (cfc) qui correspond à une séquence d'empilement ABC de couches compactes d'atomes et qui est stable à haute température et la structure hexagonale compacte double (dhcp) qui correspond à une séquence d'empilement ABAC des couches compactes d'atomes qui apparaît au dessous de $\approx 200^{\circ}\text{C}$. Dans le La-cfc la distance entre deux atomes plus proches voisins est de $3.737 \text{ \AA}$ et il a un T_c de $6,06^{\circ}\text{K}$. Le La-dhcp a un T_c de $4,9^{\circ}\text{K}$ et la distance entre les deux atomes plus proches voisins est de $3,746 \text{ \AA}$. Cet élément est caractérisé par un fort coefficient de chaleur spécifique électronique $\gamma^{(1)}$ et une forte dépendance positive de T_c avec la pression, T_c atteint 11°K sous une pression de 80 Kbar puis reste constant jusqu' à 250 Kbar⁽²⁾. Comme dans les autres éléments du groupe III-B, la susceptibilité magnétique du La dépend fortement de la température mais il semble que l'augmentation due à l'échange soit plus faible que dans le Scandium⁽³⁾, par contre les interactions électron-phonon sont plus importante dans le Lanthane⁽⁴⁾. De nombreuses études de RMN ont également été effectuées sur le Lanthane^(3,5,6) dans les phases cfc et dhcp. Le déplacement de Knight de $\text{La}^{139}\text{K} = + 0,63\%$ à l'ambiante⁽⁵⁾ et croît jusqu' à $+ 0,75\%$ à $4,2^{\circ}\text{K}$ ⁽⁵⁾ dans le La cfc. Une analyse détaillée de ce déplacement de Knight ainsi que du taux de relaxation spin-réseau n'a pas pu être faite même dans le travail le plus récent de A.NARATH⁽³⁾ mais il semble cependant que ce soit la contribution de contact-s qui soit prédominante et que le champ hyperfin de polarisation de coeur-d soit très faible comparé à celui du Platine.

.../...

Le Lanthane est connu pour former une série de composés intermétalliques du type La_3X et LaX'_3 qui cristallisent dans la structure cubique face centrée de type Cu_3Au . Les composés LaX'_3 ($\text{X}' = \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Tl}, \text{Pb}$), ont fait l'objet récemment de nombreux travaux expérimentaux pour déterminer leurs propriétés magnétiques et supraconductrices⁽⁷⁻¹¹⁾, ainsi que de calculs de structure de bande^(12,13). Ils sont supraconducteurs au dessus de $0,7^\circ\text{K}$ à l'exception du LaPd_3 .

Il n'existe que deux composés La_3X stables de structure Cu_3Au , le La_3In supraconducteur au dessous de $T_c = 10,4^\circ\text{K}$ ⁽¹⁴⁾ et le La_3Tl qui a un $T_c = 8,95^\circ\text{K}$ ⁽¹⁵⁾.

Les composés La_3In et le La_3Tl présentent un accroissement remarquable de T_c par rapport au La-cfc et on est tenté de les interpréter comme des solutions solides ordonnées d' In ou de Tl dans le La-cfc ⁽¹⁶⁾. La substitution aux atomes de La , dans les positions $[000]$ de la cellule cubique unité, d'un élément ayant un plus petit rayon atomique conduit en effet à une forte contraction du réseau cfc et pourrait par conséquent produire des effets comparables à ceux d'une forte pression. Ainsi dans les composés La_3In et La_3Tl , la distance entre deux plus proches voisins La est de $3,58 \text{ \AA}$ contre $3,737 \text{ \AA}$ dans le La-cfc pur.

Les composés La_3In et La_3Tl présentent un certain nombre de propriétés remarquables caractéristiques des supraconducteurs à couplage fort⁽²⁰⁾: rapport T_c/θ_D élevé, saut de chaleur spécifique à T_c très important, déviation positive à la loi parabolique de $H_c(T)$, un rapport $2 \Delta(0)/KT_c$ très élevé pour le "gap" d'énergie $2 \Delta(0)$ déterminé à partir des mesures de chaleur spécifique à basse température, etc...

Le La_3In et le La_3Tl constituent de plus une matrice hôte

très intéressante pour l'étude des impuretés magnétiques dans les supraconducteurs et un certain nombre de travaux ont déjà été effectués sur l'étude des impuretés de Gd et Ce dans le La_3In ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Plus récemment on a trouvé pour le Pr dans La_3In ⁽²¹⁾ et La_3Tl ⁽¹⁵⁾ un effet de champ cristallin avec un état fondamental singlet. Tous ces travaux sur les impuretés ont montré la nécessité d'une bonne connaissance de la matrice hôte.

Le La_3In et le La_3Tl sont également caractérisés par une susceptibilité magnétique assez élevée $\chi_m(T) = 318 \cdot 10^{-6}$ uem mole⁻¹ à 300°K et qui croit fortement lorsque la température diminue ⁽²⁰⁾.

Pour essayer de mieux comprendre l'origine des valeurs élevées de γ et χ_m ainsi que la forte variation de χ_m avec T nous avons été amenés à effectuer une étude de ces composés au moyen de la RMN qui fait l'objet du chapitre III.

Dans un premier paragraphe A, nous rappellerons les propriétés électroniques et supraconductrices obtenues à partir des mesures de chaleur spécifique sur le La_3In et le La_3Tl ainsi que sur quelques alliages ternaires associés tels que La_3XC et $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{Y}$. Au paragraphe B nous décrirons la préparation des échantillons et nous donnerons les résultats de quelques mesures préliminaires. Au paragraphe C nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus par RMN sur les composés La_3X et sur quelques alliages ternaires et nous les analyserons au paragraphe D à l'aide des autres données expérimentales et sur la base des théories habituelles.

.../...

A - PROPRIETES/ELECTRONIQUES ET SUPRACONDUCTRICES DU La_3In ET DU La_3Tl

1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU La_3In et du La_3Tl

Sur le tableau III.1 nous avons reporté les paramètres caractéristiques de l'état normal et de l'état supraconducteur du La_3In et du La_3Tl comparés à ceux du La-cfc . La plupart de ces paramètres sont extraits des mesures de chaleur spécifiques effectuées dans un champ magnétique nul et dans un champ magnétique de 90 K Oe que nous avons rapportées sur la figure III.1⁽²⁰⁾. On remarque sur cette figure l'importance du saut de chaleur spécifique à la température de transition.

L'analyse des données de chaleur spécifique dans l'état normal et dans l'état supraconducteur est assez critique par suite de la valeur assez élevée de T_c dans ces composés et de la température de Debye relativement basse et fortement dépendante de la température comme on peut le voir sur la figure III.2⁽²⁰⁾.

La chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur a été déterminée, en supposant que la contribution du réseau est la même dans l'état normal et dans l'état supraconducteur et qu'elle est indépendante du champ magnétique appliqué, à partir de l'expression $C_{es}(T) = C_s - (C_n - \gamma T)$, où C_s est la chaleur spécifique dans l'état supraconducteur et C_n celle dans l'état normal. Sur la figure III.3⁽²⁰⁾ est reportée la variation de $\ln(C_{es}/\gamma T_c)$ en fonction de T_c/T comparée à la théorie BCS.

Les rapports $2 \Delta(0) / kT_c$ pour le La_3In et le La_3Tl reportés dans le tableau III.1 sont nettement plus élevés que le rapport BCS de 3,52. Il en est de même du rapport $\Delta C / \gamma T_c$ par rapport à la valeur BCS de 1,43. Le champ critique thermodynamique a également été calculé à partir des valeurs

TABLEAU III-1

Température de transition supraconductrice T_c , température de Debye $\theta_D(0)$, coefficient de chaleur spécifique électronique γ , saut de chaleur spécifique $\Delta C/T_c$, champ critique thermodynamique $H_c(T = 0)$ et dH_c/dT à T_c , paramètre de Ginzburg-Landau κ^{GL} , "gap" d'énergie $2\Delta(0)/kT_c$ déterminé à partir de la chaleur spécifique, constante réticulaire a , et quelques autres paramètres dérivés de ces quantités pour La_3In et La_3Tl comparé avec La cfc.

	La cfc	La_3In	La_3Tl
T_c K	6,06	9,54	8,86
γ mJ/g-at K ²	11,3	14,0 $\pm$ 0,8	12,4 $\pm$ 1,0
$\theta_D(0)$ K	139	170 $\pm$ 10	163 $\pm$ 8
$\Delta C/T$ mJ/g-at K ²		41 $\pm$ 1	30 $\pm$ 1
$\Delta C/\gamma T_c$		2,9 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,3
$H_c(T = 0)$ Oe		2270 $\pm$ 70	1900 $\pm$ 50
dH_c/dT Oe/K		- 512	- 440
κ^{GL}		11,8	12,5*
$2\Delta(0)/kT_c$ (d'après C_{es} à $T \leq 0.4T_c$)		5,8	5,3
$2\Delta(0)/kT_c$ (d'après $\Delta C/\gamma T_c$)		5,0 $\pm$ 0,4	4,6 $\pm$ 0,6
a Å	5,290	5,07	5,06
V_m cm ³ /gat	22,30	19,63	19,51
M_m g/gat	138,91	132,89	155,28
$T_c/\theta_D(0)$	0,0436	0,0561	0,0544
$\lambda^{(MM)}$ (pour $\mu^* = 0,1$)	0,85	0,98	0,96
$N_{BS}^{MM}(0)$ eV ⁻¹	1,29	1,50	1,34

*Valeur calculée à partir des mesures préliminaires de H. Jones.

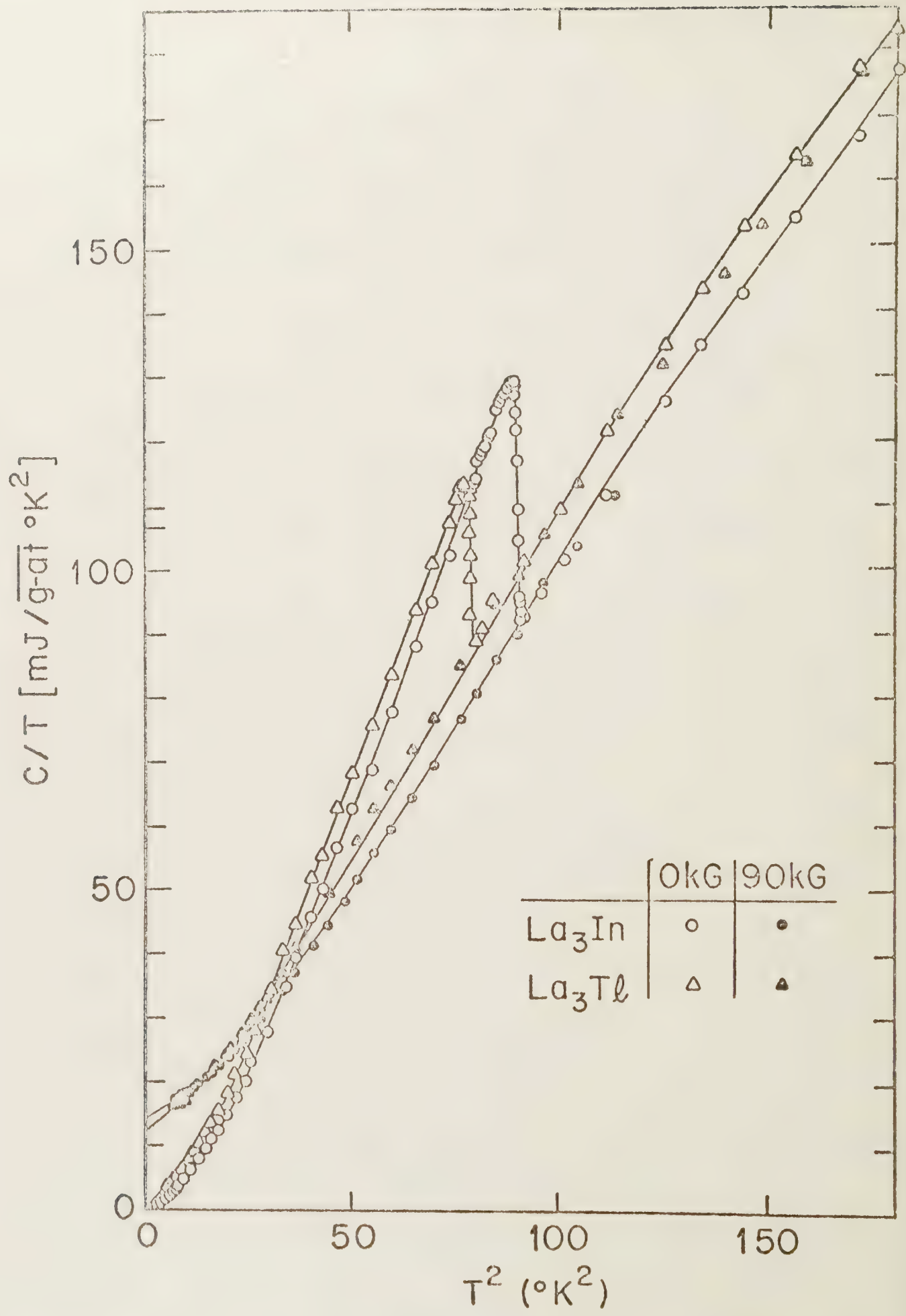


FIGURE III.1 - Chaleur spécifique de La_3In et La_3Tl , dans l'état normal et dans l'état supraconducteur mesurée dans un champ magnétique nul et dans un champ de 90 K Oe (20

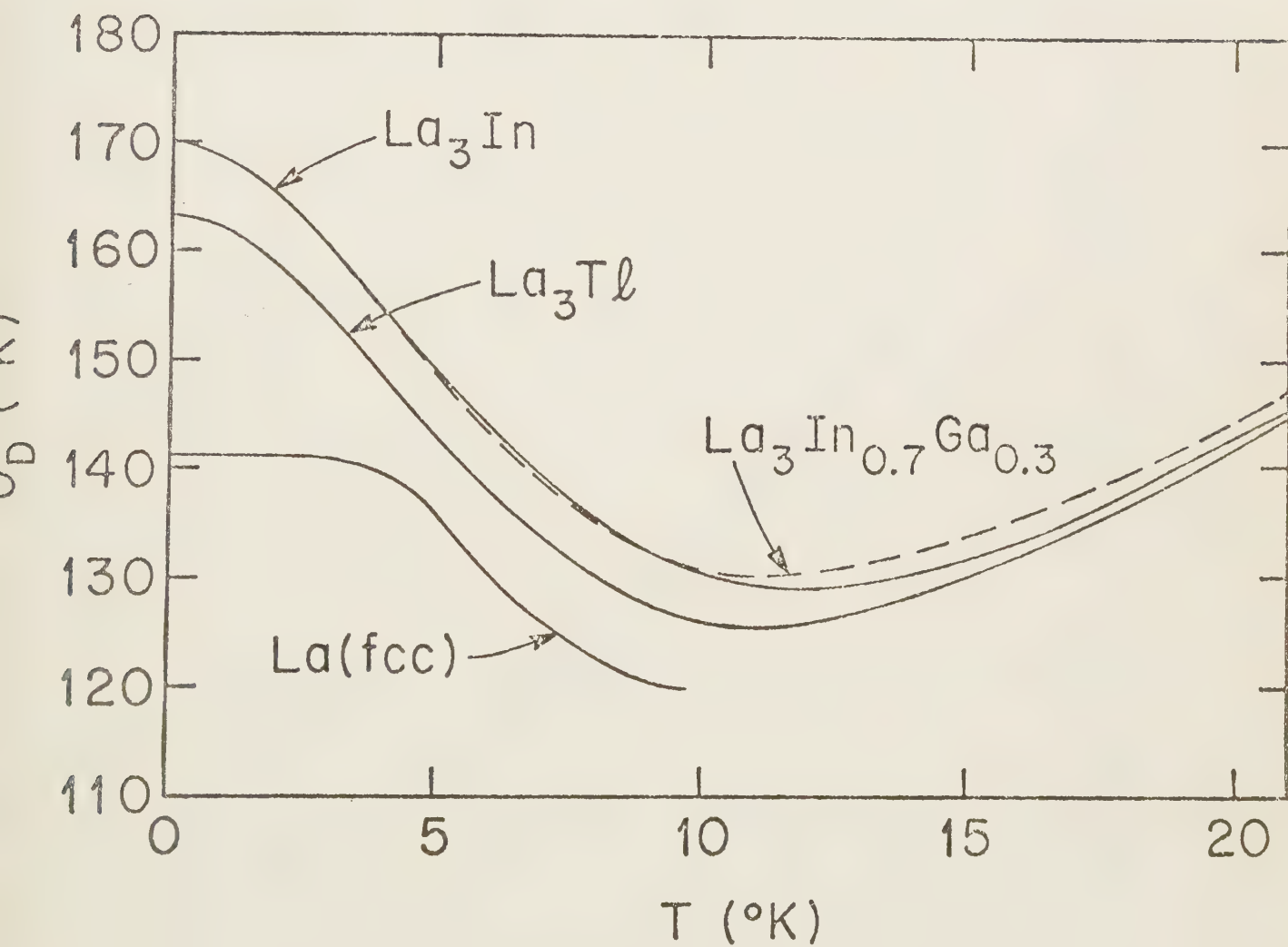


FIGURE III.2 - Température de Debye $\theta_D(T)$ en fonction de $T^{(20)}$

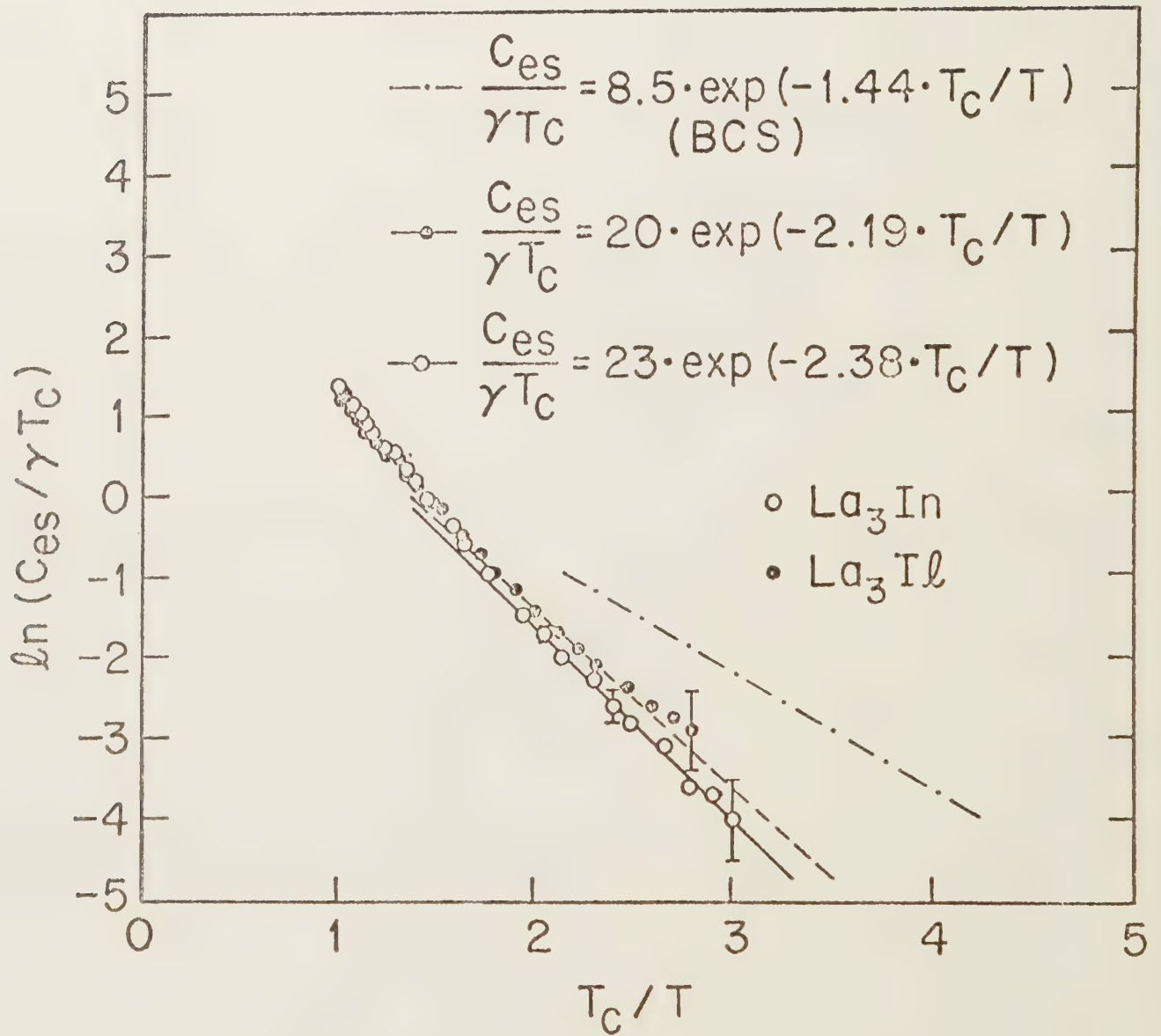


FIGURE III.3 - Chaleur spécifique électronique dans l'état supraconducteur de La_3In et La_3Tl ⁽²⁰⁾

de la chaleur spécifique dans l'état normal C_n et supraconducteur C_s .

La variation $H_C(T)$ pour le La_3In et le La_3Tl est reportée sur la fig. III.4⁽²⁰⁾. Pour les deux composés elle présente une déviation positive à la loi parabolique comparable à celle observée sur Pb et Hg. La fonction de déviation $D(t) = H_C/H_0 - (1-t^2)$ avec $t = T/T_C$ a été reportée sur la figure III.5 pour le La_3In et le La_3Tl et comparée à celle du La cfc⁽¹⁾.

Sur la figure III.6 nous avons reporté les mesures de $H_{C2}(T)$ faites par H.JONES sur le La_3In ⁽¹⁸⁾ et le La_3Tl . Pour le La_3Tl ce sont des mesures préliminaires effectuées sur notre échantillon. Ces résultats permettent de déterminer le paramètre de Ginzbourg-Landau $\kappa_1(t) = H_{C2}(t) / \sqrt{2} H_C(t)$ et $\kappa = \kappa_1(t=1)$ donnés dans le tableau III.1. La déviation des courbes $H_{C2}(t)$ par rapport à la courbe théorique selon la théorie de WERTHAMER et al⁽²²⁾ est semblable à celle observée par G.BONGI et al⁽²³⁾ sur les alliages supraconducteurs de structure A-15.

2 - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES TERNAIRES



Les résultats expérimentaux obtenus sur les alliages ternaires sont résumés sur le tableau III.2. On remarque que la substitution à l'In d'autres éléments tels Al, Ga, Cd, Sn et Tl entraîne une réduction relativement faible de T_C . Les mesures de chaleur spécifique à basse température sur le $La_3In_{0.7}Ga_{0.3}$ montrent une importante diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique γ , et du rapport $\Delta C / \gamma T_C$ par rapport à ceux du La_3In pur. Il semble que l'on puisse attribuer la forte diminution de γ à la destruction dans le ternaire de l'ordre à longue distance, T_C restant élevé parce que nous avons à faire à

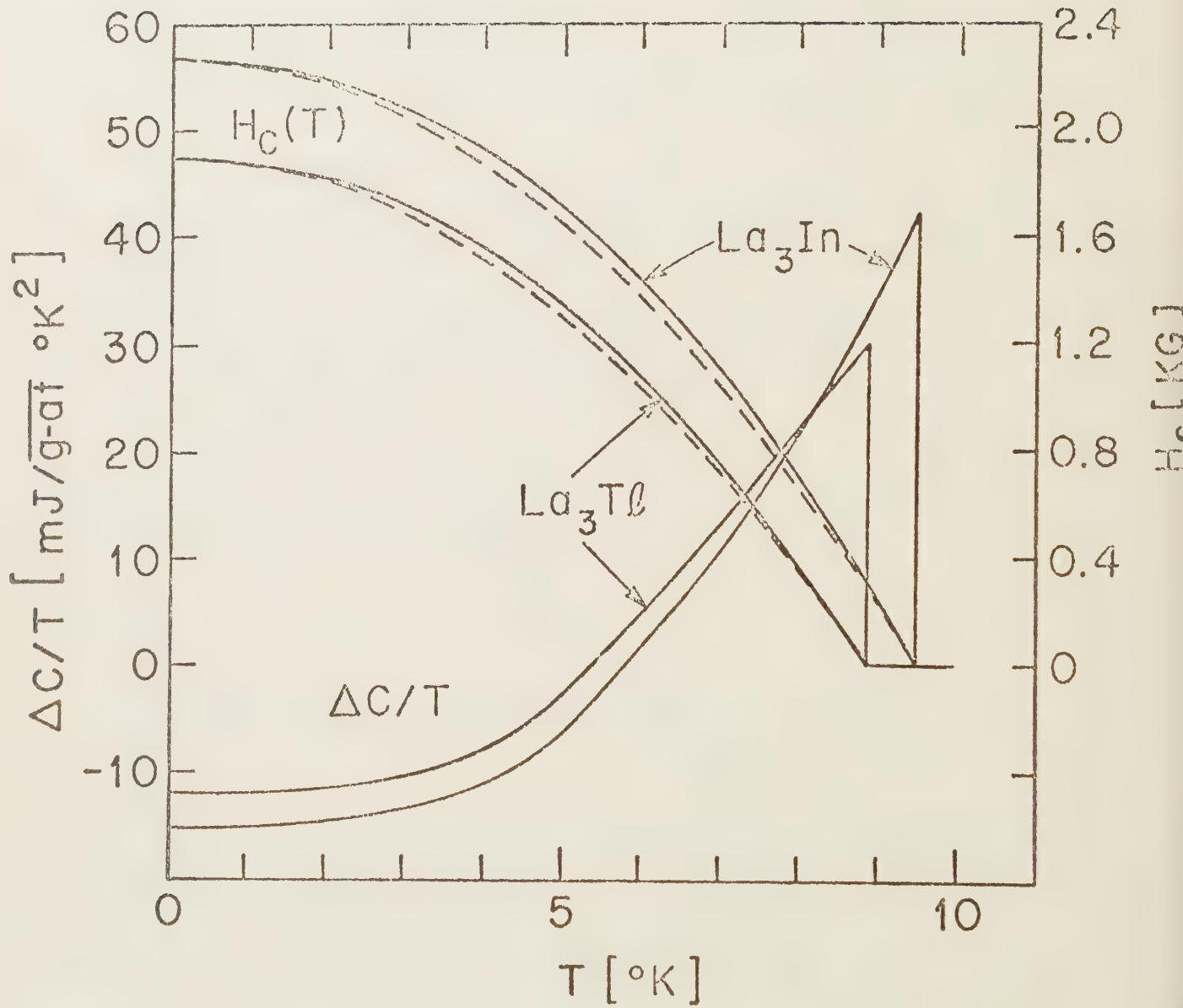


FIGURE III.4 - Différence entre les chaleurs spécifiques mesurées dans l'état normal et dans l'état supraconducteur, $\Delta C/T = (C_s - C_n) T$; et champ critique thermodynamique $H_c(T)$ obtenu à partir de $\Delta C/T$ (20)

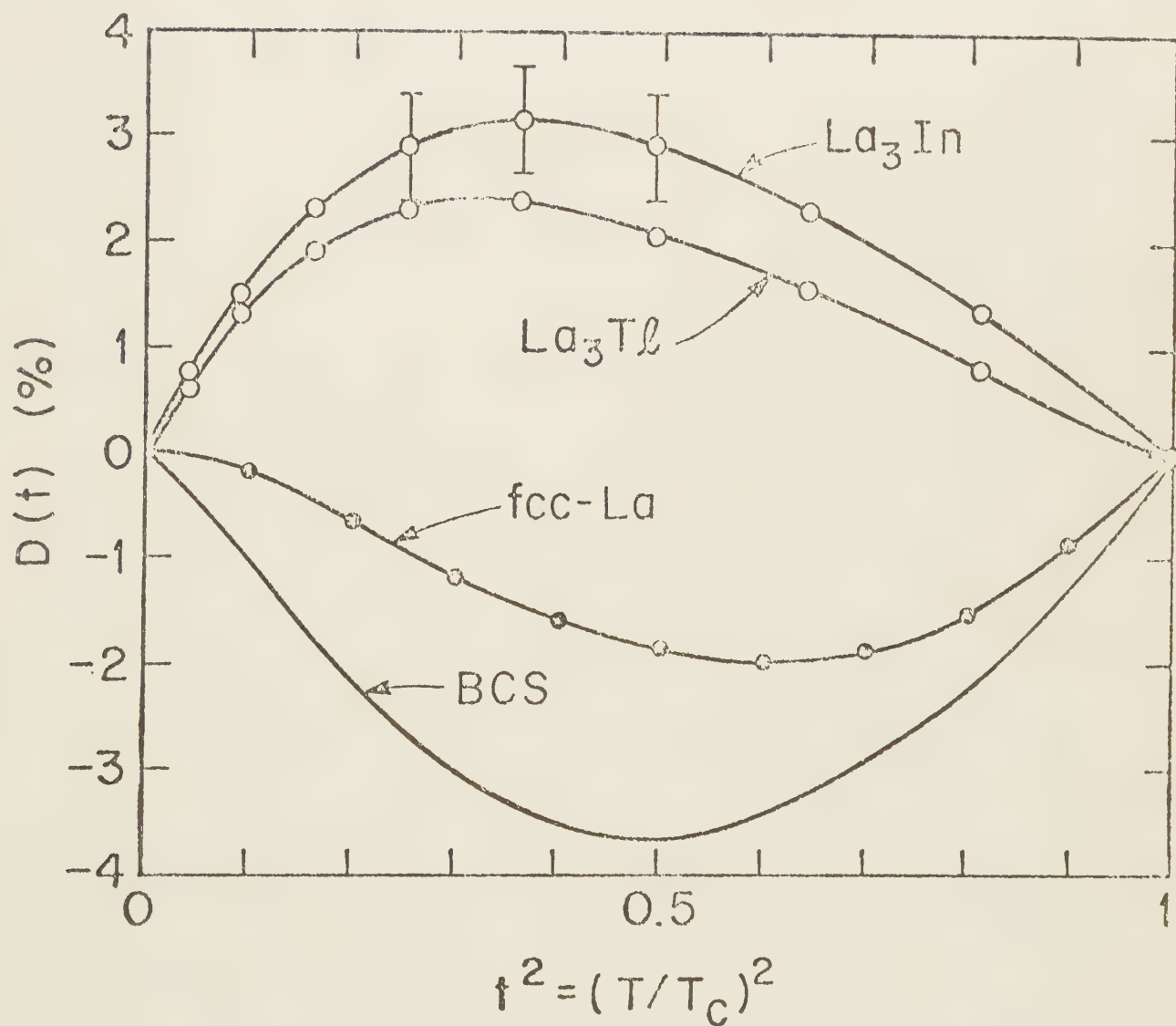


FIGURE III.5 - Fonction de déviation $D(t) = H_C/H_0 - (1-t^2)$ pour La_3In et La_3Tl , comparé à $La-cfc$ et avec les résultats de la théorie BCS. (20)
 $t = T/T_C$

TABLEAU III-2

Température de transition supraconductrice T_c , coefficients de chaleur spécifique électronique γ , température de Debye et constantes réticulaires des alliages ternaires dérivés des composés La_3X .

	T_c K	γ mJ/g-at K ²	θ_D K	a Å
La_3 Al C	<1.02	5.9	203	5.12
La_3 Ga C	<1.02			5.17
La_3 In C	<1.02			5.19 (5.14)*
La_3 Tl C	<1.02			5.20
La_3 Sn C	<1.02			5.18 (5.13 ₃)*
La_3 Pb C	<1.02	10.6	170	5.20
La_3 In _{.5} Tl _{.5}	8.90			5.06
La_3 In _{.7} Al _{.3}	9.42			5.06
La_3 In _{.7} Ga _{.3}	9.25			5.05
La_3 In _{.8} Sn _{.2}	7.80			5.05
La_3 In _{.9} Cd _{.1}	9.55			5.07

* d'après la réf. 26.

des supraconducteurs à couplage fort probablement situés dans une région où T_C en fonction de la constante de couplage électron-phonon λ tend à se saturer^(24,25).

Il semble cependant difficile d'élever T_C au dessus de sa valeur dans le La_3In en augmentant la constante de couplage électron-phonon. Le La_3In a un rapport T_C/θ_D comparable à celui des composés A 15 qui ont le plus haut T_C . Etant dans la région où T_C vs λ se sature, on aurait pu espérer augmenter T_C en rendant le réseau du La_3In plus rigide. C'est ce qui a été essayé sans succès avec les carbures perovskites La_3InC ⁽²⁰⁾. L'introduction de l'atome de carbone au centre de la maille de La_3In entraîne une chute de la densité d'états et T_C tombe au dessous de 1,02°K. La variation des paramètres électroniques et la chute de T_C ne sont certainement pas dues uniquement à la variation des constantes réticulaires et à la diminution de densité d'états seules mais sont à associer à la forte interaction qui existe entre les atomes de carbone et ceux des métaux de terres rares⁽²⁶⁾.

Il est intéressant de noter également qu'il existe de nombreux carbures perovskites de La, La_3XC stables alors que les seuls composés stables de structure Cu_3Au sont le La_3In et le La_3Tl . Ceci, associé avec les fortes différences des propriétés électroniques permet de penser que les carbures perovskites des terres-rares sont de vrais composés ternaires qui ont peu de rapport avec la phase Cu_3Au correspondante⁽²⁶⁾.

Dans l'étude de ces alliages ternaires $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$ et des carbures perovskites La_3XC on peut espérer obtenir des informations intéressantes au moyen de la RMN en regardant comment varie localement la densité d'états au niveau de Fermi sur les différents sites. Une difficulté qu'on peut cependant s'attendre à rencontrer sur le plan expérimental c'est l'augmentation des effets quadrupolaires et sur le

plan théorique la difficulté d'interprétation des résultats obtenus du fait de la structure électronique complexe de tels composés. Nous avons cependant commencé cette étude et nous présentons les premiers résultats obtenus que nous avons essayé d'analyser à partir des résultats sur les composés binaires La_3X .

3 - STABILITE CRISTALLINE ET SUPRACONDUCTIVITE

Nous présentons ici quelques réflexions à partir des propriétés électroniques et supraconductrices que nous venons de présenter. ⁽²⁰⁾

Il est intéressant de remarquer que les composés La_3X de structure Cu_3Au semblent être moins stables que les composés correspondants des autres terres-rares légères. Ainsi le La_3In et le La_3Tl sont les seuls composés du Lanthane à exister dans cette structure alors que le Ce, le Pr et le Nd forment également des composés de type Cu_3Au avec Ga, Al, Sn et Pb. Il est possible de substituer une quantité limitée de ces éléments à l'In et au Tl dans La_3In et La_3Tl mais les composés binaires purs n'existent pas dans cette structure. La raison de ce comportement n'est pas claire pour le moment, il faut peut être penser à des considérations de taille atomique mais il faut également garder présent à l'esprit l'importance du couplage électron-phonon dans ces composés qui est comparable à celui des A 15 à haut T_c également connus pour leur instabilité cristalline. Si cette instabilité est à l'origine du fait que seuls le La_3In et le La_3Tl existent dans la structure Cu_3Au on pourrait comprendre qu'il n'en soit pas de même pour les carbures perovskites qui ont des constantes de couplage électron-phonon beaucoup plus faibles que les phases Cu_3Au pures correspondantes et qui devraient par conséquent être plus stables que les composés binaires.

.../...

Il se pourrait qu'un calcul de structure de bande de ces composés puisse apporter des informations intéressantes quant à la stabilité cristalline de ces composés.

4 - COMPARAISON DU La_3In ET DU La_3Tl AVEC LE La-cfc SOUS PRESSION

SMITH et LUO⁽¹⁶⁾ ont comparé le T_c du La_3In et sa dépendance avec la pression à ceux du La cfc. L'introduction de l'In par substitution dans le réseau cfc du La entraîne en effet comme nous l'avons vu une forte contraction de ce réseau semblable à un effet de forte pression.

De leurs données sur différents composés, SMITH et LUO ont conclu que la température de transition supraconductrice T_c de ces supraconducteurs était essentiellement une fonction linéaire de la distance La-La entre les plus proches voisins. Ce comportement a été confirmé par des mesures sur le La cfc sous de très fortes pressions pouvant entraîner une variation de volume $\Delta V/V$ 23%⁽²⁴⁻²⁵⁾. Si cette loi est appliquée au La_3Tl qui a une maille légèrement plus petite que le La_3In nous devrions trouver un T_c de 9,7K au lieu de 8,9K. Comparé à la forte variation de T_c du La cfc sous pression c'est une différence relativement faible qui peut venir d'importantes différences dans le spectre de phonons et de détails de la structure de bande.

Il est intéressant d'essayer d'utiliser les théories élaborées pour expliquer le comportement du La cfc sous pression à l'analyse du comportement du La_3In et du La_3Tl . Celà a été tenté⁽²⁰⁾ pour les théories de GARLAND et BENNEMANN⁽²⁹⁾ et de RATTI et al⁽³⁰⁾. Aucun de ces deux modèles ne donne de solution satisfaisante mais il semble que le moins adapté soit celui de RATTI et al⁽³⁰⁾ qui prévoirait une diminution de la densité d'états dans les composés La_3X ce qui est contraire à l'expérience.

Pour ce problème aussi la RMN pourrait peut être apporter une contribution intéressante si nous pouvions comparer des mesures sur le La sous pression aux mesures dans les composés La_3X . C'est cependant un problème très difficile d'autant plus que pour l'instant nous n'avons pu observer la résonance du La^{139} dans les La_3X par suite sans doute d'effets quadrupolaires importants liés au fait qu'il est dans un site de symétrie non cubique.

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MESURES PRELIMINAIRES

1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons préparé les échantillons de La_3In et La_3Tl au four à arc, sous une atmosphère d'argon, à partir de La 3N (Rare Earth limited .Prod) d'In 5N (Lonza AG) et de Tl 5N (Koch light Lab.). La fusion au four à arc doit être effectuée avec précaution pour éviter des pertes trop importantes de Tl lors de la première fusion. La réaction est en effet vive et exothermique et si l'on chauffe brutalement le Tl se vaporise. En faisant fondre en premier le La avec un minimum d'intensité pour l'arc on arrive à un très bon résultat et à limiter les pertes à moins de 0,2% en poids. Lors des fusions successives ensuite pour homogénéiser le lingot il n'y a plus de pertes.

Les lingots ont été recuits une semaine à 500°C , pliés dans une feuille de Molybdène et scellés sous vide dans une ampoule de quartz, puis refroidis lentement au four. Nous n'avons pas fait de recuit à une température trop élevée, car bien que ne connaissant pas le diagramme de phase complet des systèmes La-In et La-Tl nous pouvons supposer qu'il existe une température^{de} transition ordre-désordre relativement basse par analogie avec le $\text{Pr}_3\text{Tl}^{(31)}$. Ces lingots sont très oxydables et doivent être conservés sous une atmosphère inerte ou dans de l'huile de paraffine. Sous forme de poudre ces composés s'enflamment spontanément à l'air ce qui nous a posé des problèmes pour préparer les échantillons de RMN ainsi que pour les contrôles aux rayons X.

La poudre a dû être préparée dans une boîte à gant, par limage sous atmosphère d'argon. Après un tri magnétique elle est placée dans une feuille de Molybdène ou de Tantale et scellée sous vide dans une ampoule de quartz pour subir un traitement de recuit de 16h à 450°C .

.../...

Il faut éviter le contact de la poudre avec le quartz lors du traitement de recuit pour ne pas risquer une réaction à haute température et une contamination des échantillons. Après recuit, une partie de la poudre sert au contrôle de la structure aux rayons X que nous avons fait à l'aide d'une caméra Debye-Scherrer, l'échantillon étant scellé dans un petit capillaire en verre de Lindemann.

Nous avons retrouvé pratiquement les mêmes valeurs de constantes réticulaires que F.HEINIGER et al⁽²⁰⁾ (tableau III.1). Pour les mesures de RMN les échantillons ont été scellés sous une faible pression d'Hélium (200 Torr) dans une capsule de quartz, la poudre métallique étant mélangée avec de la poudre réfractaire pour assurer un isolement électrique des particules. C'est donc une préparation longue et minutieuse.

La préparation des lingots d'alliages ternaires $\text{La}_3\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}$, $\text{La}_3\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$, $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{La}_3\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}$ et $\text{La}_3\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$, a été faite au four à arc de la même façon que les binaires.

En prenant bien des précautions nous n'avons pas eu plus de pertes que sur les binaires, par contre nous avons essayé sans succès de fabriquer un alliage ternaire avec du Cd. Les échantillons sont en général aussi oxydables que les binaires et demandent les mêmes précautions de manipulation.

Les carbures perovskites ont également été préparés au four à arc avec des pertes de l'ordre de 1% en poids. Ils sont extrêmement fragiles et éclatent dans le creuset lors du refroidissement. Ils sont encore plus oxydables que les composés binaires correspondant et la poudre est extrêmement pyrophorique.

.../...

2 - MESURES DE T_C ET H_{C2}

Des mesures de T_C ont été effectuées sur nos échantillons par R.FLUKIGER qui a trouvé $9,04^\circ\text{K}$ pour le La_3Tl et $9,63^\circ\text{K}$ pour le La_3In , soit des valeurs un peu plus élevées que celles des échantillons utilisés pour les mesures de chaleur spécifique (tableau III.1) ⁽²⁰⁾.

Sur les ternaires l'écart entre les valeurs de T_C sur nos échantillons et celles du tableau III.2 n'excède pas $0,1^\circ\text{K}$ sauf pour le $\text{La}_3\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$, où nous avons $9,65^\circ\text{K}$ au lieu de $9,25^\circ\text{K}$.

R.FLUKIGER a également mesuré le T_C sur les échantillons en poudre du système $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ et trouvé des valeurs en moyenne $0,1^\circ\text{K}$ plus faibles que sur le "bulk", par contre il apparaît sur les échantillons en poudre une deuxième transition plus faible à 7°K que nous n'avons pas identifié. Les valeurs de T_C sur le "bulk" sont reportées sur le tableau III.3 ci-dessous.

TABLEAU III.3

T_C dans le système $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ (R.FLUKIGER).

C(at%In)	0	20	35	50	65	80	100
T_C ($^\circ\text{K}$)	9,04	8,95	8,96	9,00	9,14	9,41	9,63

H.JONES a effectué sur les composés La_3In et La_3Tl des mesures de H_{C2} que nous avons reporté fig.III.6. La courbe $H_{C2}(T)$ montre pour La_3In une déviation importante à la loi parabolique.

.../...

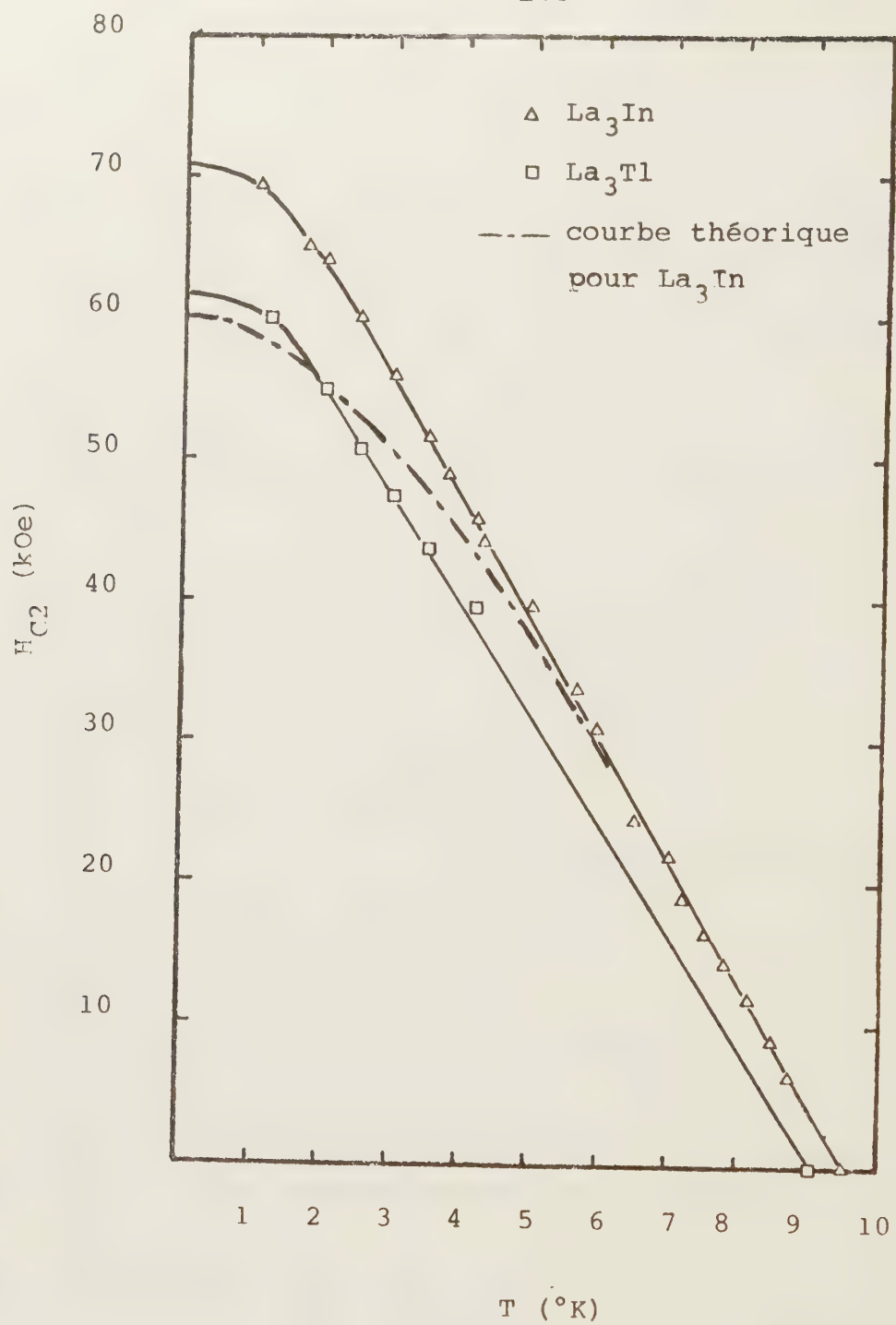


FIGURE III.6 - Variation de $H_{C2}(T)$ avec la température dans La_3In d'après ref 18 et La_3Tl (mesures préliminaires de H.JONES)

Les mesures préliminaires de $H_{C2}(T)$ sur La_3Tl ainsi que sur les alliages ternaires montrent la même déviation. Ces mesures permettent d'estimer un $H_{C2}(0)$ assez élevé dans tous ces composés (entre 60 et 70 K Oe) sauf dans le $La_3 Tl_{0,8} Pb_{0,2}$ où il tombe à ≈ 50 K Oe et dans le $La_3 In_{0,8} Sn_{0,2}$ où il descend au dessous de 40 K Oe, mais ce dernier échantillon a présenté une dispersion anormale des points en $H_{C2}(T)$ et n'est donc peut être pas très bon.

3 - MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les mesures de susceptibilité magnétique $\chi_m(T)$ effectuées par A. TREYVAUD sur nos échantillons La_3In et La_3Tl sont en bon accord avec celles de HEINIGER et al⁽²⁰⁾ comme nous pouvons le voir sur la figure III.7. Nous constatons sur cette figure que dans les deux composés χ_m augmente fortement quand la température décroît. A très basse température nous devons effectuer une correction pour les impuretés magnétiques certainement présentes du fait de la pureté du La utilisé pour les alliages (3N). Il est impossible de faire cette correction d'une manière précise car pratiquement toutes les terres rares sont présentes comme impuretés dans le Lanthane et nous ne connaissons pas exactement leur contribution à la susceptibilité magnétique. Nous avons finalement fait cette correction en supposant que la tangente de $\chi_m(T)$ est horizontale à 0 K et que la contribution de l'impureté suit une loi de Curie-Weiss

$$\chi_i = \frac{C}{T - \theta} \text{ avec un } \theta = - 7 \text{ K}$$

ce qui paraît être une valeur raisonnable pour ces systèmes pour une concentration en impuretés de 500 à 1000 ppm. La correction est surtout importante au dessous de 30 K et atteint $\approx 20\%$ de la valeur de χ_m à 10 K. Ce sont les courbes corrigées qui sont représentées sur la figure III.7. Elles donnent à basse température la même valeur pour les deux composés, $480 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ mais par contre des valeurs légèrement différentes à la

.../...

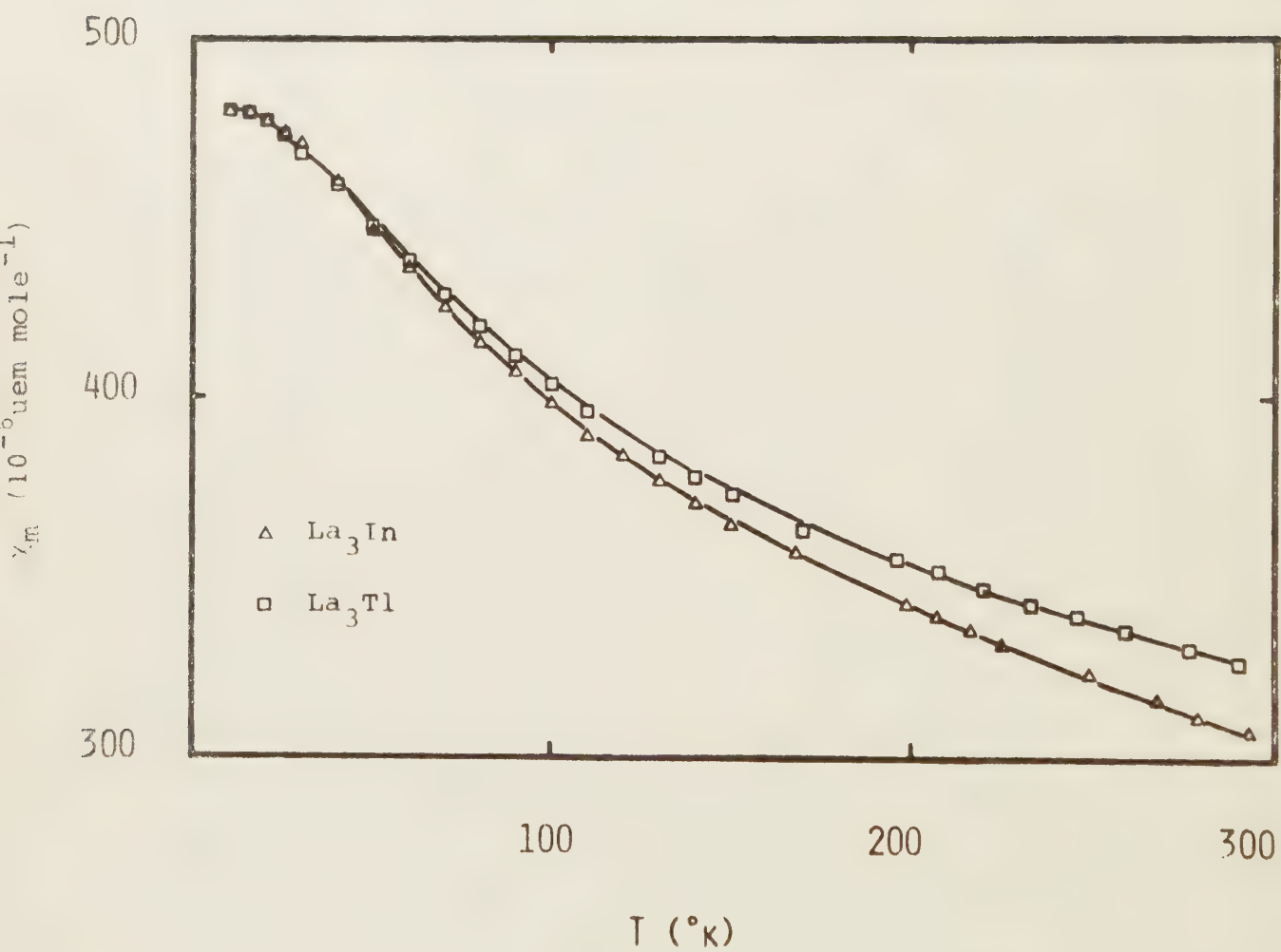


FIGURE III.7 - Susceptibilité magnétique de La_3In et La_3Tl vs T
(A.TREYVAUD).

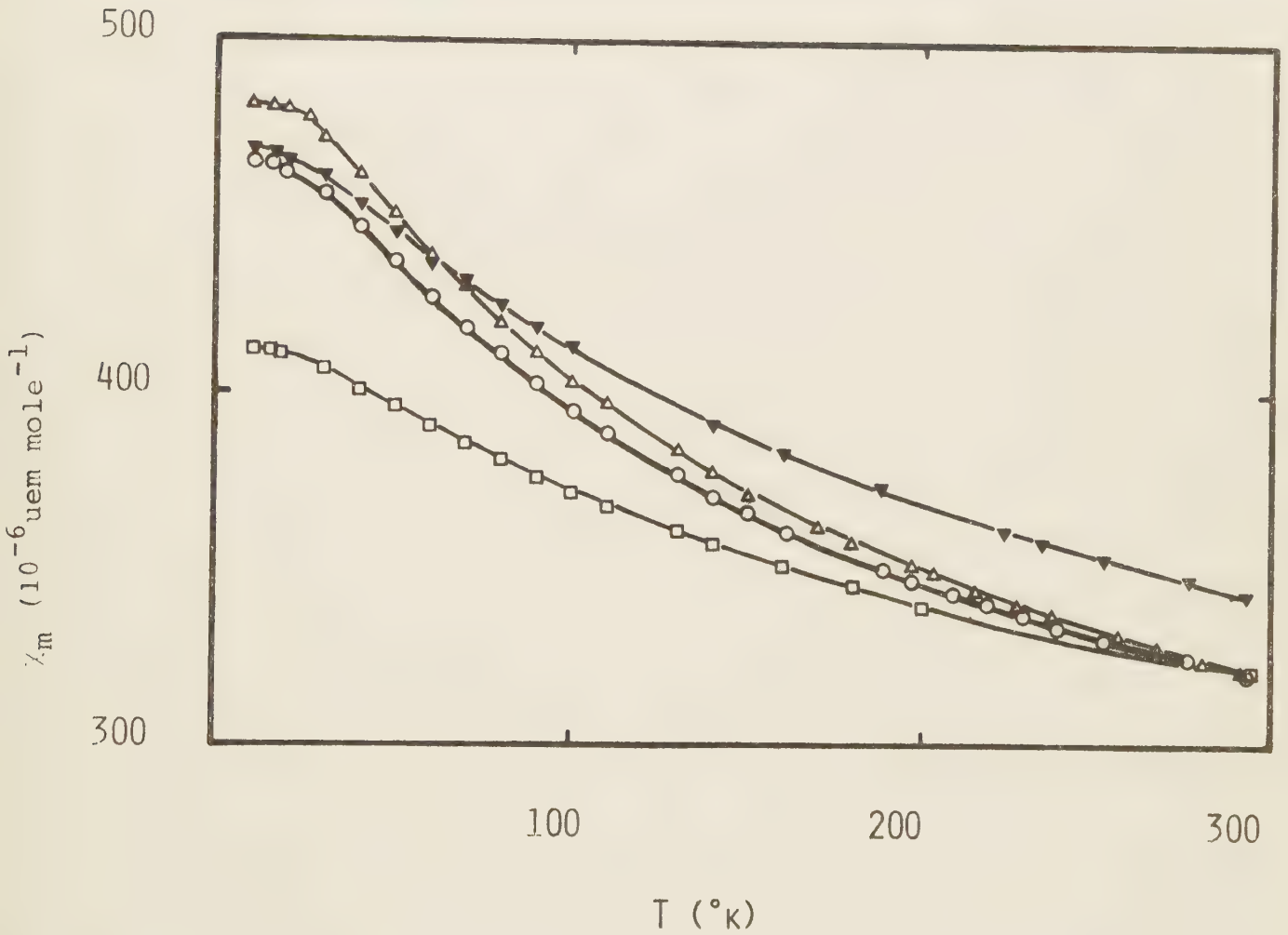


FIGURE III.8 - Susceptibilité magnétique des alliages $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$ vsT (A.TREYVAUD)

$\circ$ $\text{La}_3\text{In}_{0.7}\text{Al}_{0.3}$

∇ $\text{La}_3\text{Tl}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}$

Δ $\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}$

$\square$ $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$

température ambiante, $326 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3Tl et $306 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3In . La même correction a été utilisée pour les mesures effectuées sur les alliages ternaires que nous avons reportées sur la figure III.8. Les courbes $\chi_m(T)$ sont tout a fait comparables à celles des composés binaires sauf pour le $\text{La}_3\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ et $\text{La}_3\text{Tl}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}$ où la variation avec la température est un peu moins importante. Ces alliages ont un T_c et un $H_{C2}(0)$ relativement plus bas que les autres. Après correction il reste sur toutes les courbes $\chi_m(T)$ une variation importante qui peut certainement être considérée comme une propriété intrinsèque de ces composés et alliages.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - La_3In et La_3Tl

Nous avons vu que les composés intermétalliques La_3In et La_3Tl cristallisent dans une structure cubique face centrée ordonnée de type Cu_3Au . Dans la maille cfc élémentaire, les atomes d'In ou de Tl occupent les sommets du cube et sont donc dans un site de symétrie cubique, par contre les atomes de La sont situés au centre des faces dans un site de symétrie tétragonale. Ceci entraîne comme conséquence que dans ces composés nous n'avons pas pu observer par RMN le noyau La^{139} qui a un spin $I=7/2$ par suite sans doute d'effets quadripolaires importants. Quelques mesures de contrôle effectuées à la Bell par A.G.GOSSARD et H.YASUOKA sur l'échantillon de La_3In ayant servi aux mesures de chaleur spécifique n'ont pas permis non plus d'observer la résonance du La^{139} . Dans nos échantillons nous avons observé une résonance du La^{139} correspondant à un déplacement de Knight $K=+0,24\%$ indépendant de la température. Nous pensons pouvoir attribuer cette résonance à une phase hydrure pouvant venir d'une contamination par adsorption d'Hydrogène de la surface des poudres métalliques lors de la préparation ou alors d'Hydrogène pouvant simplement provenir du La 3N utilisé pour la préparation d'échantillon. Il semble en effet que le Lanthane de pureté moyenne puisse contenir suivant sa provenance jusqu'à 3 à 5 at% d'Hydrogène. Cette origine de l'hydrogène est la plus probable étant donné que Gossard à la Bell n'a pas observé cette résonance parasite du La^{139} sur un échantillon préparé à partir de La 4N.

Nous avons de plus observé la résonance du proton H^1 à la température ambiante dans nos échantillon et le déplacement de Knight observé pour La^{139} est voisin de celui qu'il a

.../...

dans l'hydrure de Lanthane LaH_2 ⁽³²⁾. Nous pensons donc pouvoir affirmer pratiquement avec certitude que le signal de La^{139} que nous avons observé est à attribuer à une phase hydrure et non aux composés La_3In et La_3Tl .

Nous avons pu par contre observer dans le La_3In la résonance du noyau In^{115} à toutes les températures, bien qu'il ait un spin $I = 9/2$, ce noyau étant situé dans un site de symétrie cubique et n'étant donc pas soumis à des interactions quadrupolaires⁽³³⁾. Dans le composé isomorphe La In_3 où les sites sont inversés pour les deux noyaux La^{139} et In^{115} une étude RMN a été faite sur La^{139} mais il ne semble pas que la résonance de l' In^{115} ait pu être observée⁽³⁴⁾. Dans le La_3In nous avons pu observer également au dessous de 30°K la résonance du noyau In^{113} qui a également un spin $I = 9/2$ mais une abondance naturelle de 4,16% contre 95,84% pour l'isotope In^{115} .

Dans le composé La_3Tl il a été possible d'observer la résonance des deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} qui ont un spin $I = \frac{1}{2}$ et une abondance naturelle respectivement de 70,48% et 29,52%. Ces deux noyaux résonent à une fréquence assez élevée, respectivement 24,57 et 24,33 MHz pour 10kOe et nous avons pu les observer dans un champ relativement bas ($\sim 4\text{kOe}$) ce qui n'a pas nuit à l'observation étant donné que ce sont tous deux de bons signaux.

Le signal d'absorption In^{115} dans le La_3In est symétrique et correspond pratiquement à une Gaussienne, la largeur de raie $\Delta H \approx 6,5 \pm 0,5 \text{ Oe}$, à la température ambiante est indépendante du champ appliqué entre 4 et 15 KOe et nous n'avons pas observé d'effet quadrupolaire. Elle est également pratiquement indépendante de la température jusqu'à 8°K , température minimale jusqu'où nous avons pu mesurer dans l'état normal, dans un champ magnétique de 10750 Oe. Nous n'avons pas observé d'anomalies sur le signal au voisinage de la transition supraconductrice si ce n'est une légère augmentation du déplacement de Knight.

Le signal d'absorption des deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} dans La_3Tl est également symétrique et Gaussien, la largeur de raie est pratiquement la même sur les deux isotopes et vaut $9 \pm 0,8$ Oe à la température ambiante. Elle augmente légèrement à basse température, $10,8 \pm 0,5$ Oe à $8,3^\circ K$. En CW, la disparition du signal à la transition supraconductrice est plus brutale que sur le La_3In et nous n'observons pas d'augmentation du déplacement de Knight. Cette légère différence de comportement au voisinage de la transition supraconductrice est peut être liée au fait que les mesures sur le La_3Tl sont effectuées dans un champ magnétique moins élevé (~ 40000 Oe). La largeur de raie $H = 90$ Oe observée sur les deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} est plus faible que celle observée dans le Thallium pur, $13,5$ Oe⁽³⁶⁾ élargie par interaction pseudo-dipolaire entre les deux isotopes⁽³⁷⁾. Ceci peut être attribué au fait que dans le La_3Tl de structure Cu_3Au , Tl a 12 premiers voisins La et par conséquent si l'alliage est bien ordonné la probabilité pour un Tl^{205} d'avoir un Tl^{203} comme premier voisin est pratiquement nulle, ce qui doit entraîner une diminution de l'élargissement pseudo-dipolaire.

a/- DEPLACEMENT DE KNIGHT

Les mesures du déplacement de Knight ont été effectuées à l'aide du spectromètre CW Varian adapté pour les mesures en fonction de la température, que nous avons décrit au chapitre I.

Nous avons mesuré le déplacement de Knight de In^{115} dans le La_3In entre $7,9^\circ K$ et la température ambiante en utilisant la résonance de In^{115} dans une solution aqueuse du chlorure d'indium $InCl_3$ comme référence.

Sur la figure III.9 nous montrons la variation du déplacement de Knight mesuré à 10 MHz de l' In^{115} en fonction de la température.

.../...

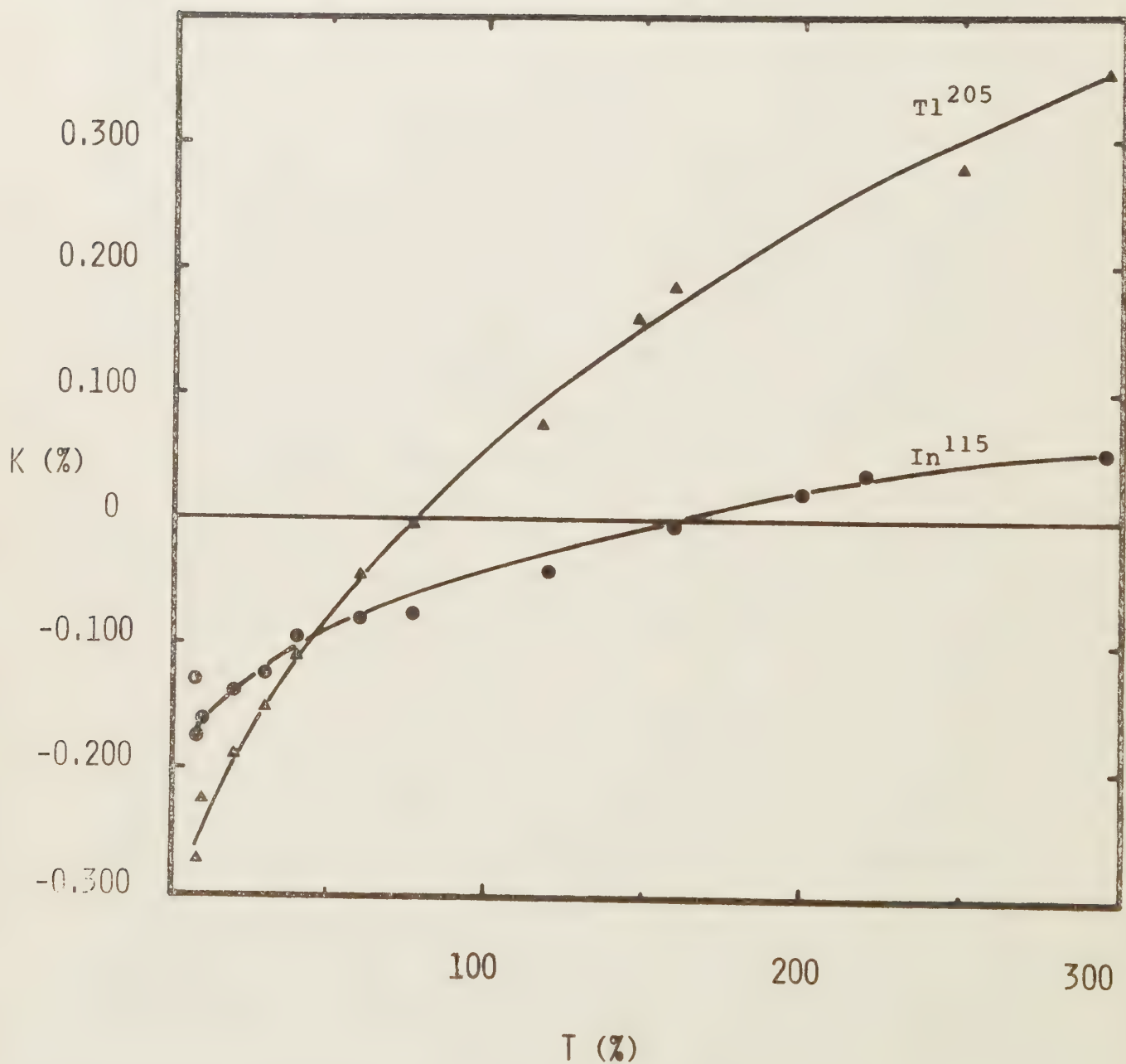


FIGURE III.9 - Déplacement de Knight de In^{115} dans La_3In et de Tl^{205} dans La_3Tl vs T

Sur le tableau III.4 nous avons reporté les valeurs du déplacement de Knight de In^{115} pour différentes températures. Nous avons également reporté sur ce tableau les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire mesurées par A.TREYVAUD sur le même échantillon et corrigée pour la contribution des impuretés. L'importance de l'incertitude sur les valeurs de χ_m à basse température vient de l'imprécision dans la correction pour les impuretés.

A la température ambiante, le déplacement de Knight de In^{115} , $K^{\text{In}} = + 0,052\%$, dans le La_3In est positif mais beaucoup plus petit que dans l'Indium pur où $K_{\text{iso}}^{\text{In}} = + 0,82\%$ ⁽³⁵⁾. Le déplacement de Knight de In^{115} varie de plus fortement avec la température, il change même de signe et à 8°K il vaut - 0,177%.

Comme la susceptibilité magnétique de l'alliage croît quand la température décroît, le rapport $dK/d\chi$ est négatif ce qui est l'indice d'une contribution de polarisation de coeur au déplacement de Knight. Au dessous de 30°K il a été possible d'observer le signal de RMN de In^{113} dans La_3In . Il est situé très près de l'isotope du signal In^{115} (figure III.10) ce qui rend difficile une détermination précise de son déplacement de Knight et de sa largeur.

Dans le La_3Tl nous avons mesuré le déplacement de Knight des deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} entre 8,3°K et la température ambiante en utilisant comme référence les valeurs du rapport gyromagnétique donné par la table Varian.

Sur la figure III.9 nous montrons la variation du déplacement de Knight mesuré à 10 MHz de l'isotope Tl^{205} en fonction de la température. Sur le tableau III.5 nous avons reporté les valeurs du déplacement de Knight des deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} pour différentes températures.

Nous avons également reporté sur ce tableau les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire mesuré par A.TREYVAUD sur le même échantillon et corrigée pour la contribution des impuretés.

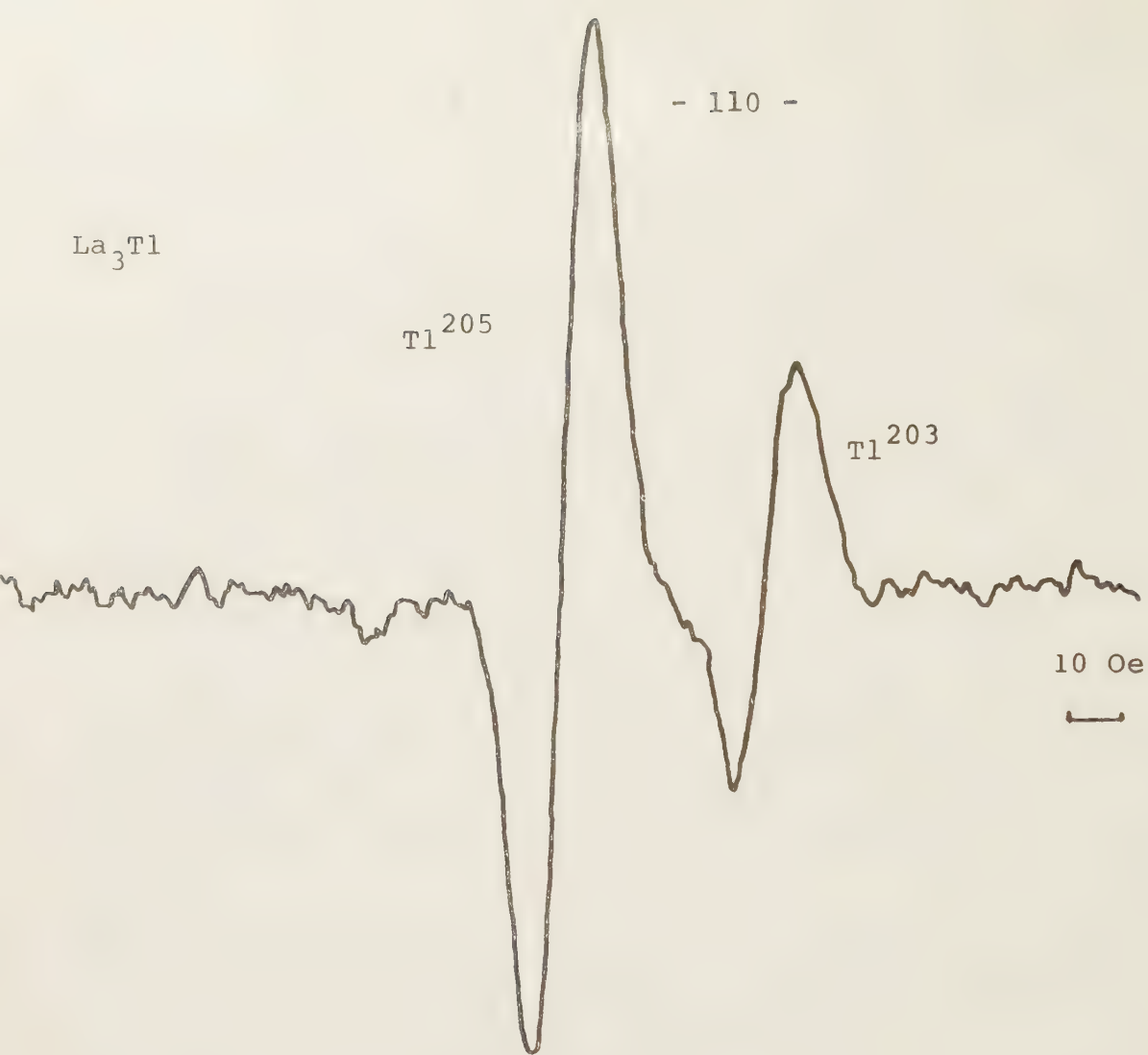


FIGURE III.10 - Signaux d'absorption de In^{115} et In^{113} dans La_3In à 30°K et de Tl^{205} et Tl^{203} dans La_3Tl à 77°K (à 9MHz).

TABLEAU III.4

Résultats des mesures de RMN et de susceptibilité magnétique dans La_3In .

T (°K)	K^{In} (%)	$(T_1 T)^{\text{In}}$ (sec.°K)	χ_m (10^{-6} emu mole $^{-1}$)
295	+0.052 (5)		307 (8)
250	+0.037 (5)		322 (8)
200	+0.020 (5)		342 (8)
160	-0.005 (5)		359 (8)
120	-0.042 (5)		383 (8)
77	-0.077 (5)	0.62 (3)	418 (8)
60	-0.081 (10)		436 (10)
45		0.56 (3)	
40	-0.095 (10)		459 (10)
30	-0.126 (10)	0.52 (3)	471 (15)
20	-0.140 (10)	0.46 (3)	476 (15)
10	-0.162 (10)		480 (15)
9,4		0.44 (3)	
8	-0.177 (10)		
7,9	-0.128 (10)		

- Le nombre entre parenthèse indique l'incertitude estimée sur la décimale précédente.

Comme pour le La_3In , la forte incertitude que l'on a sur χ_m à basse température vient de l'imprécision dans la correction pour les impuretés. Les deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} ont pratiquement le même déplacement de Knight mais nous nous référerons toujours aux résultats obtenus sur l'isotope Tl^{205} qui a une abondance naturelle plus grande et donne un meilleur signal de RMN. Dans La_3Tl à la température ambiante, le déplacement de Knight de Tl^{205} , $K^{\text{Tl}} = +0,305\%$, est positif mais beaucoup plus faible que dans le Thallium pur où il vaut $+1,55\%$ ⁽³⁶⁾. Le déplacement de Knight du Thallium varie de plus fortement avec la température et devient négatif, à $8,73^\circ\text{K}$ $K^{\text{Tl}} = -0,273\%$.

Nous avons vu que la susceptibilité magnétique molaire χ_m du La_3Tl suit pratiquement la même variation en température que celle du La_3In . La variation du déplacement de Knight K^{Tl} avec la température est beaucoup plus grande que celle de K^{In} , on aura donc un $dK^{\text{Tl}}/d\chi$ négatif et plus important que dans le cas précédent par conséquent aussi une contribution plus importante de la polarisation de coeur au déplacement de Knight. Le déplacement de Knight de l'isotope Tl^{203} a la même variation en température que le Tl^{205} (tableau III.5). Nous montrons sur la figure III.10 les signaux de résonance des deux isotopes Tl^{205} et Tl^{203} dans le La_3Tl .

b/ - TAUX DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Les mesures du taux de relaxation spin-réseau T_1 ont été effectuées à l'aide du spectromètre pulsé décrit au chapitre I en mesurant la restauration de l'écho après un train d'impulsions R.F de saturation suivi de deux impulsions R.F pour la mesure.

.../...

TABLEAU III.5

Résultats des mesures de RMN et de susceptibilité dans La_3Tl

T (°K)	$\text{K}^{\text{Tl}^{205}}$ (%)	$\text{K}^{\text{Tl}^{203}}$ (%)	χ_m (10^{-6} emu mole $^{-1}$)
295	+0.305 (5)	+0.307 (5)	325 (8)
250	+0.278 (5)	+0.297 (5)	338 (8)
200	+0.206 (5)	+0.222 (5)	354 (8)
160	+0.184 (5)	+0.170 (5)	368 (8)
148	+0.160 (5)	+0.167 (5)	374 (8)
118	+0.075 (5)	+0.083 (5)	391 (8)
77	-0.005 (5)	-0.010 (5)	421 (8)
60	-0.046 (10)	-0.005 (10)	438 (10)
40	-0.110 (10)	-0.098 (10)	458 (10)
30	-0.151 (10)	-0.142 (10)	468 (15)
20	-0.188 (10)	-0.181 (10)	477 (15)
10	-0.225 (10)	-0.224 (10)	480 (15)
8.3	-0.273 (10)	-0.256 (10)	

- Le nombre entre parenthèse indique l'incertitude estimée sur la décimale précédente.

Nous avons effectué des mesures de T_1 sur l' In^{115} dans le La_3In à 9 MHz entre 77°K et 9,4°K. Les valeurs de (T_1T) pour In^{115} dans La_3In sont reportées sur le tableau III.4 pour différentes températures. Nous constatons qu'il varie assez fortement avec la température entre 77°K et 9,4°K.

A 77°K nous avons $(T_1T) = 0,62 \text{ (sec}^\circ\text{K)}$ pour In^{115} dans La_3In ce qui est nettement plus élevé que sa valeur dans l'Indium pur où pour la même température on a $(T_1T) = 0,079 \text{ (sec}^\circ\text{K)}$ ⁽³⁸⁾

Dans l'Indium pur le produit $T_1T \text{ K}^2$ est en très bon accord avec la valeur théorique de Korringa ce qui montre que les contributions non-s à la structure électronique de l'Indium pur sont négligeables ⁽³⁸⁾. Ce n'est pas le cas dans La_3In où l'on doit s'attendre à une forte contribution de polarisation de coeur.

2 - ALLIAGES TERNAIRES $\text{La}_3 \text{X}_{1-y} \text{X}'_y$ ET $\text{La}_3 \text{XC}$.

Pour compléter l'étude des composés binaires La_3In et La_3Tl nous avons fait un certain nombre de mesures sur des alliages ternaires $\text{La}_3 \text{X}_{1-y} \text{X}'_y$ pour lesquels nous avons déjà quelques données concernant leurs propriétés électroniques et supraconductrices⁽²⁰⁾.

Nous avons mesuré le déplacement de Knight de In^{115} dans les alliages $\text{La}_3 \text{In}_{1-y} \text{X}'_y$ et le déplacement de Knight de Tl^{205} dans les alliages $\text{La}_3 \text{Tl}_{1-y} \text{X}'_y$. Nous avons reporté sur le tableau III.6 les résultats de ces mesures comparés à ceux obtenus dans les composés binaires La_3In et La_3Tl . Dans le cas des alliages $\text{La}_3 \text{In}_{1-y} \text{Tl}_y$ nous avons fait une étude plus systématique du système en fonction de la concentration et de la température. La figure III.10' montre la variation du déplacement de Knight de In^{115} pour quelques valeurs de y , en fonction de la température. Nous constatons que les courbes $K(T)$ ont un comportement très semblable pour les différentes concentrations mais qu'elles se déplacent vers les K positifs quand la concentration en Thallium augmente. A l'ambiante $K^{\text{In}} = + 0,052\%$ dans La_3In et $+ 0,095\%$ dans $\text{La}_3\text{In}_{0,2} \text{Tl}_{0,8}$ et à 10°K , $K^{\text{In}} = -0,162\%$ dans La_3In et $- 0,055\%$ dans $\text{La}_3\text{In}_{0,2} \text{Tl}_{0,8}$.

Sur la figure III.11 nous montrons la variation du déplacement de Knight de Tl^{205} pour quelques valeurs de y , en fonction de la température. Nous constatons comme sur la figure précédente un glissement des courbes $K(T)$ mais cette fois ci dans la direction des K négatifs quand la concentration en Thallium diminue.

A l'ambiante $K^{\text{Tl}} = + 0,305\%$ dans La_3Tl et $+ 0,155\%$ dans $\text{La}_3\text{In}_{0,8} \text{Tl}_{0,2}$, et à 10°K , $K^{\text{Tl}} = - 0,225\%$ dans La_3Tl et $- 0,565\%$ dans $\text{La}_3\text{In}_{0,8} \text{Tl}_{0,2}$. Le fait qu'on ait une variation en température aussi semblable entre les ternaires

TABLEAU III.6

Résultats des mesures de RMN dans les alliages ternaires
 $\text{La}_3 \text{X}_{1-y} \text{X}'_y$ et $\text{La}_3 \text{XC}$

1° - Déplacement de Knight K de In^{115} (%)

T (°K)	295	77	8
$\text{La}_3 \text{In}$	+0.052 (5)	-0.077 (5)	-0.177 (10)
$\text{La}_3 \text{In}_{0.7} \text{Al}_{0.3}$	+0.060 (5)		
$\text{La}_3 \text{In}_{0.7} \text{Ga}_{0.3}$	+0.041 (5)	-0.065 (5)	
$\text{La}_3 \text{In}_{0.8} \text{Sn}_{0.2}$	+0.086 (10)	+0.002 (10)	
$\text{La}_3 \text{In}_{0.5} \text{Tl}_{0.5}$	+0.085 (5)	+0.011 (5)	-0.080 (10)
$\text{La}_3 \text{In C}$	+0.210 (10)		

2° - Déplacement de Knight K de Tl^{205} (%)

T (°K)	295	77	8,3	4,2
$\text{La}_3 \text{Tl}$	+0.305 (5)	-0.005 (5)	-0.273 (10)	
$\text{La}_3 \text{Tl}_{0.5} \text{In}_{0.5}$	+0.260 (5)	-0.105 (5)	-0.396 (10)	
$\text{La}_3 \text{Tl}_{0.8} \text{Pb}_{0.2}$	+0.274 (5)	0.000 (50)	-0.080 (20)	
$\text{La}_3 \text{Tl C}$	+0.755 (5)			+0.740 (10)

- Le chiffre entre parenthèses indique l'incertitude estimée sur la décimale précédente.

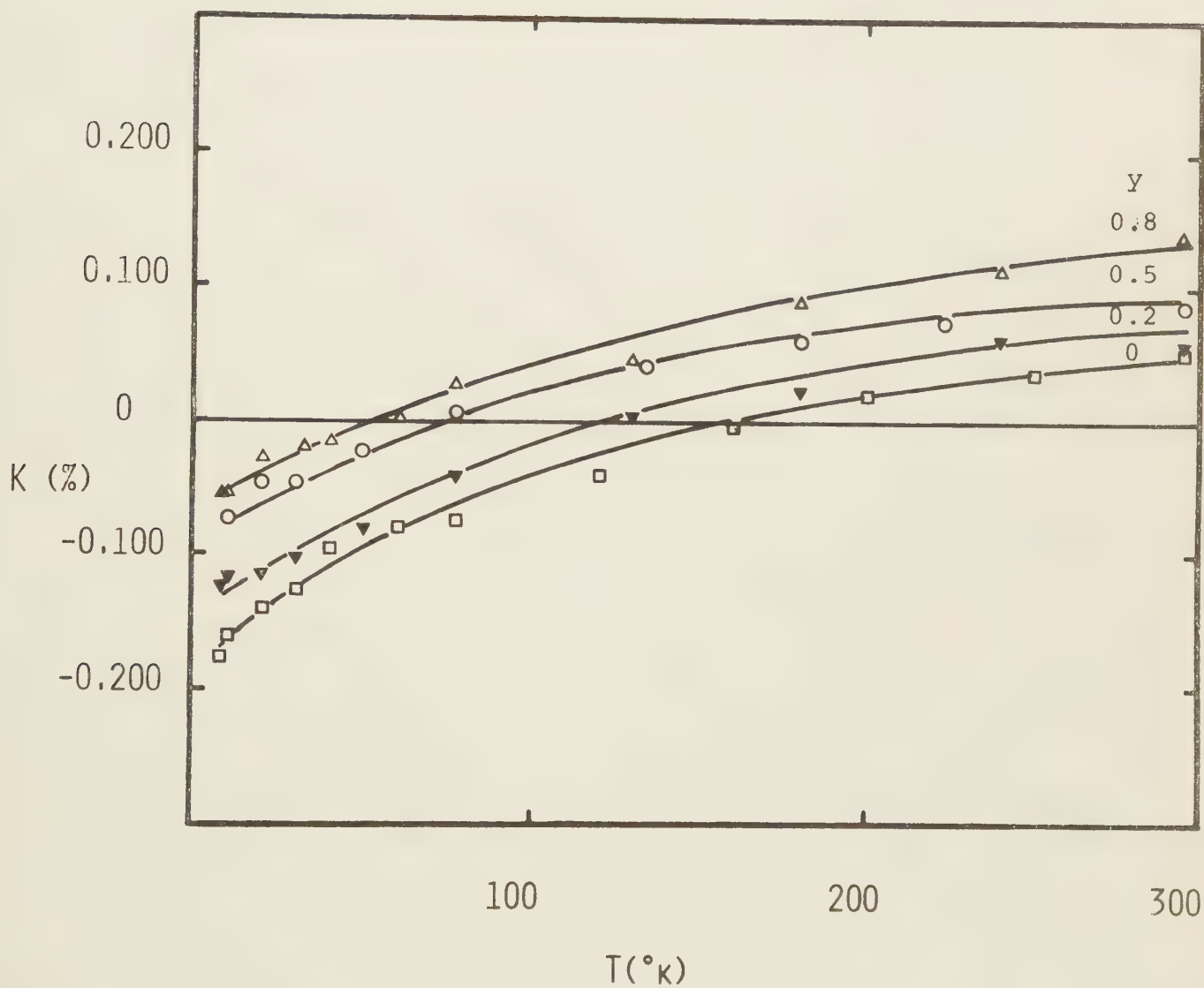
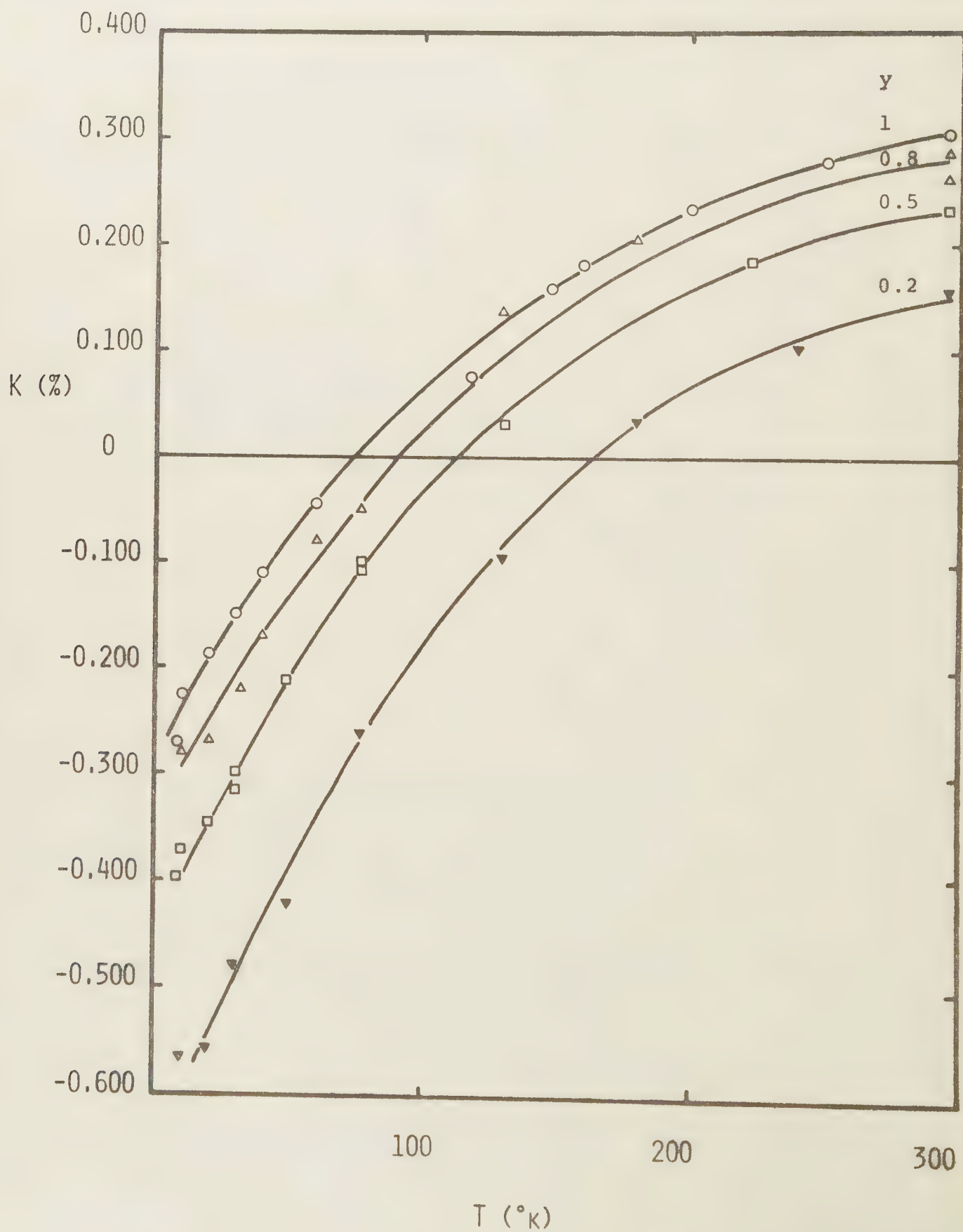


FIGURE III.10'- Déplacement de Knight du noyau In^{115} dans les alliages $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ vs T

FIGURE III.11 - Déplacement de Knight de Tl^{205}
dans les alliages $La_3In_{1-y}Tl_y$
vs T



et les binaires semble indiquer que la structure reste bien ordonnée dans les ternaires au moins à courte distance. Ceci est confirmé par les valeurs de T_c mesurées par R.FLUKIGER qui restent comme nous l'avons vu très voisines de celles des binaires et également par les raies de surstructure qui apparaissent sur les spectres Debye-Scherrer effectués sur nos échantillons en poudre. Une autre marque de la présence de l'ordre dans les alliages ternaires est le fait que nous n'avons pas observé d'effet quadrupolaire sur les signaux de RMN de In^{115} ce qui tendrait à indiquer que même dans les ternaires l'environnement des sites In garde la symétrie cubique. Dans les limites de précision des mesures la largeur du signal d' In^{115} ainsi que celle du Tl^{205} reste inchangée par rapport à sa valeur dans le composé binaire. Ceci tendrait à laisser penser qu'il s'établit également un certain ordre dans le sous réseau cubique des sites B dans la structure A_3B entre les noyaux d'In et de Tl qui l'occupent. Les courbes de la figure III.10' montrent que la contribution de polarisation de coeur augmente sur l' In^{115} quand le nombre d'Indium sur les sites B augmente et que la contribution de polarisation de coeur diminue sur le Tl^{205} quand la concentration en Tl du site B augmente. D'autre part le fait que la susceptibilité magnétique soit pratiquement identiques dans La_3In , La_3Tl et $\text{La}_3\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}$ ainsi que sa variation en température nous permettent de penser que c'est la susceptibilité du Lanthane qui constitue la contribution prépondérante à χ_m et qui est responsable de sa variation en température.

Quand on passe en effet du La_3In au La_3Tl à travers le système $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ le sous réseau des La reste pratiquement inchangé, la constante réticulaire de la structure ne bougeant pratiquement pas (5,07 Å dans La_3In et 5,06 Å dans La_3Tl) donc la distance La-La non plus.

.../...

Nous pensons qu'il s'agit la d'un argument important en faveur de l'attribution des propriétés supraconductrices de ces composés aux atomes de Lanthane et du parallélisme entre les propriétés supraconductrices des La_3X avec La cfc sous pression. Les variations des propriétés électroniques locales aux sites In et Tl que traduisent l'évolution des courbes $K(T)$ dans les ternaires n'affectent en effet pratiquement pas les propriétés supraconductrice des alliages. Nous pensons qu'il s'agit la d'un élément très important apporté par les mesures de RMN sur ces composés.

En ce qui concerne les mesures de déplacement de Knight sur les autres ternaires nous avons moins d'informations que sur les $\text{La}_3 \text{In}_{1-y} \text{Tl}_y$ mais nous avons constaté une nette détérioration de la qualité des signaux qui semble indiquer des déviations plus importantes à la symétrie cubique de l'environnement des noyaux observés.

Sur les diagrammes Debye et Scherrer, même après recuit des poudres les raies du spectre restent larges et les raies de surstructure ont de la peine à sortir. Cependant T_c et H_{c2} restent élevés dans le $\text{La}_3 \text{In}_{0,7} \text{Al}_{0,3}$ et $\text{La}_3 \text{In}_{0,7} \text{Ga}_{0,3}$ ce qui semblerait indiquer que le sous réseau des Lanthanes reste assez bien ordonné et que ce sont les propriétés électroniques locales au site In qui sont affectées et qui perturbent la RMN. Nous observons toujours cependant une variation de $K(T)$ avec T mais moins importante que sur le La_3In .

Dans le $\text{La}_3 \text{Tl}_{0,8} \text{Pb}_{0,2}$ il n'y a pas d'effet quadrupolaire pour élargir le signal du Tl^{205} qui a un spin $I = \frac{1}{2}$ mais cependant la raie ait un peu élargie ($\Delta H = 11 \text{ Oe}$) et a en plus des ailes qui trainent très loin ce qui semble indiquer un élargissement par interaction pseudo-dipolaire. Cette interaction contribue en effet au second et au quatrième moment du signal de RMN⁽³⁹⁾.

.../...

Le déplacement de Knight K^{Tl} a également une variation moins importante avec la température. Nous avons vu également que dans ce ternaire T_c et H_{C2} diminuent nettement par rapport au $La_3 Tl$. Le $La_3 In_{0,8} Sn_{0,2}$ est celui qui s'écarte le plus du binaire correspondant sur toutes ses propriétés.

D - ANALYSE DES RESULTATS

1 - La_3In et La_3Tl

Les faits les plus marquants qui ressortent des mesures magnétiques sur les La_3In et le La_3Tl (La_3X , $\text{X} = \text{In}, \text{Tl}$ pour la suite de l'exposé).

- une susceptibilité magnétique relativement élevée et variant fortement avec la température ($\chi_m \nearrow$ quand $T \searrow$)

- un déplacement de Knight, K^X positif mais nettement inférieur à sa valeur dans le métal pur à la température ambiante et variant fortement avec la température ($K^X \searrow$ quand $T \searrow$) pour devenir fortement négatif à basse température.

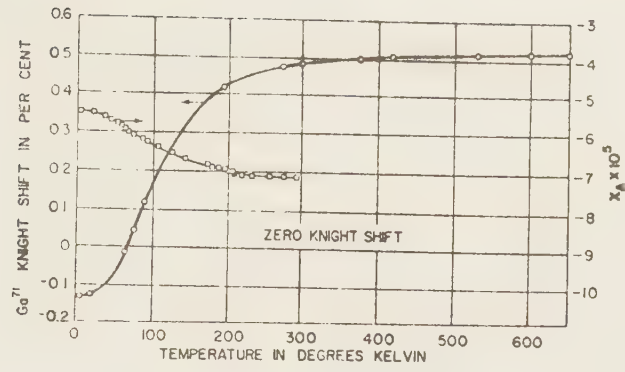
Cette forte dépendance avec la température du déplacement de Knight permet déjà de confirmer que la grande variation de la susceptibilité magnétique χ_m de l'alliage avec la température n'est pas due à un effet d'impureté mais est bien une propriété intrinsèque du composé. Comme il n'existe pas pour l'instant de calcul de bande pour ces composés nous avons cherché dans des composés présentant un comportement analogue, un modèle simple pour analyser nos résultats. Les deux cas les plus caractéristiques où nous trouvons simultanément une forte variation de χ et une forte variation du déplacement de Knight K d'un élément non de transition sont :

- le composé intermétallique Au Ga_2 de structure cubique de type Ca F_2 où le Ga^{71} a un déplacement de Knight qui varie fortement avec la température comme nous pouvons le voir sur la figure III.12 a extraite du travail de V.JACCARINO et al⁽⁴⁰⁾

- le composé intermétallique V_3Ga de structure cubique A 15 où le Ga^{71} a un déplacement de Knight négatif et variant

(a)

Au Ga_2



(b)

V_3Ga

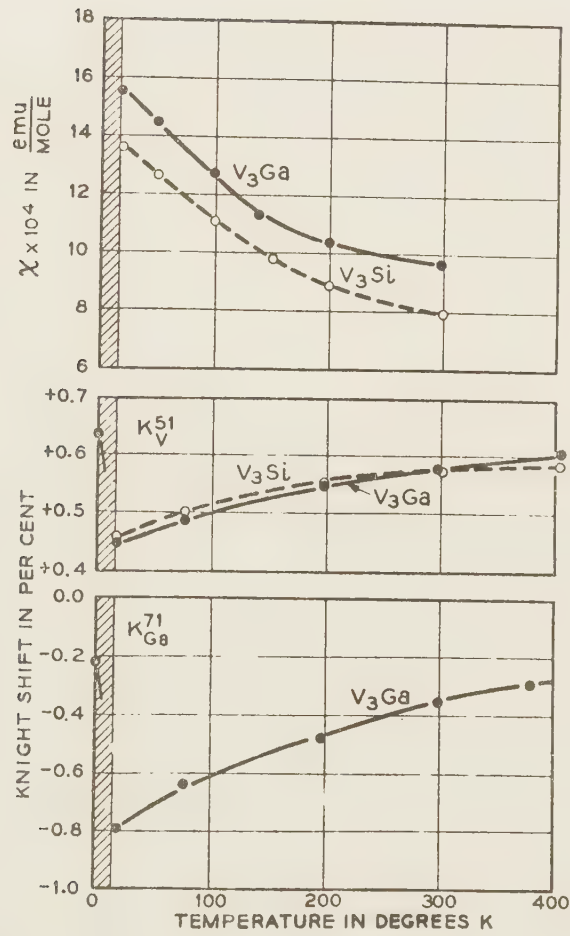


FIGURE III.12 - Déplacement de Knight K^{Ga} et susceptibilité magnétique vs T dans Au Ga_2 (V.JACCARINO et al⁽⁴⁰⁾) et V_3Ga (A.M.CLOGSTON et al⁽⁴¹⁾).

aussi assez fortement avec la température comme nous pouvons le voir sur la figure (III.12b) extraite du travail de A.M.CLOGSTON et al⁽⁴¹⁾.

On remarque immédiatement une différence importante entre le premier composé Au Ga_2 et les La_3X qui nous préoccupent, c'est la très forte valeur positive de K^{Ga} dans ce composé à haute température, +0,48% à 300°K, comparé à sa valeur dans le métal pur, +0,153%⁽⁴²⁾, ce qui suppose une contribution de contact-s prédominante à cette température⁽⁴⁰⁾. L'interprétation des propriétés magnétiques de ce composé a d'ailleurs posé pas mal de problèmes d'autant que dans les composés isostructuraux et isoélectroniques Au In_2 et Au Al_2 le déplacement de Knight de In^{115} et Al^{27} est indépendant de la température. V.JACCARINO et al⁽⁴⁰⁾ ont proposé pour expliquer le comportement de Au Ga_2 un changement de caractère des fonctions d'onde des électrons de conduction : Elles auraient un caractère-p prédominant à basse température, donnant lieu à des effets de polarisation de coeur importants ($K^{\text{Ga}} < 0$) et un caractère-s prédominant à haute température donnant lieu à une forte interaction de contact. Un calcul de bande et des mesures de RMN sur Au^{197} dans les composés AuAl_2 , AuIn_2 et AuGa_2 par A.C.SWITENDICK et A.NARATH⁽⁴³⁾ confirment cette interprétation. Il ne semble pas que l'on puisse retenir un tel modèle pour interpréter nos résultats sur La_3X où nous avons vu qu'à la température ambiante le déplacement de Knight K^{X} est nettement inférieur à sa valeur dans le métal pur ce qui est plus tôt l'indice d'un effet de polarisation de coeur important via les électrons-p de l'élément X.

Cette hypothèse nous ramène alors au cas du V_3Ga ($\text{V}_3\text{X}'$ pour la suite) dont le comportement nous semble plus voisin de celui des La_3X . Si nous comparons la structure Al5 du $\text{V}_3\text{X}'$ et la structure Cu_3Au des La_3X nous remarquons de suite une certaine similitude quant à l'environnement des atomes X et X'. Dans la structure Al5, l'atome X' à 12 atomes V comme premiers voisins et 8 atomes X' comme deuxièmes voisins dans la structure Cu_3Au de La_3X , l'atome X a 12 premiers voisins La à 3,58 Å et 8 seconds voisins X à 5,07 Å. Nous voyons que

.../...

les atomes X sont assez distants les uns des autres.

Sur la figure III.13 nous avons représenté les structures Cu_3Au , Au Ga_2 et $\beta\text{-W}$. Sur les figures III.14,15, nous avons représenté l'atome X et ses douze premiers voisins dans les alliages V_3X et La_3X . On remarque que dans V_3X les atomes V sont aux sommets d'un icosaèdre alors que dans La_3X les atomes La sont aux sommets d'un cube-octaèdre qui constitue un volume moins compact que le précédent.

D'autre part d'après des calculs de spectre d'énergie atomique de La et In⁽⁴⁴⁾ le niveau d'énergie des états-5s de In est situé 5,4 eV au dessous des états-5p de l'In et 3,9 eV au dessous des états-5d de La.

Nous pensons donc pouvoir supposer comme l'ont fait A.M CLOGSTON et V.JACCARINO⁽⁴⁴⁾ pour les V_3X , que le mélange entre les fonctions d'ondes-5s de In est faible et donne naissance à une bande très étroite située loin au dessous du niveau de Fermi. Par contre les atomes In et La sont très voisins et d'autre part d'après les calculs de spectres d'énergie atomique de La et In⁽⁴⁴⁾ les niveaux-5p de l'In et 5d et 6s du La sont très proches en énergie comparativement à l'écart 5p-5s dans l'atome In. Il ne nous semble donc pas déraisonnable de supposer un fort recouvrement des fonctions d'ondes 5p de l'In et 5d et 6s du La. Le même raisonnement est valable pour Tl et nous conduit à utiliser pour interpréter nos résultats de mesures sur les La_3X le modèle de bande simple schématisé sur la figure III.16 pour le La_3In .

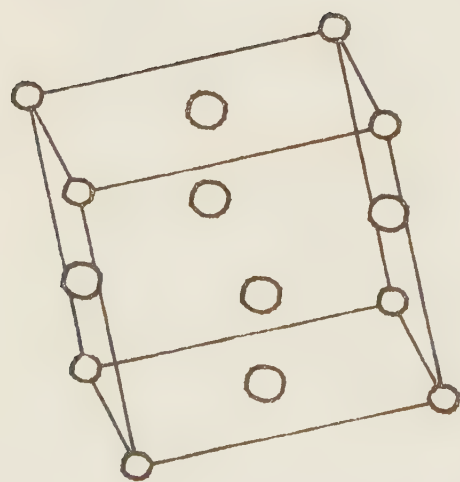
La susceptibilité magnétique $\chi_m(T)$ de La_3X peut alors se décomposer suivant la formule :

$$\chi_m(T) = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{spin}}(T) + \chi_{\text{vv}}$$

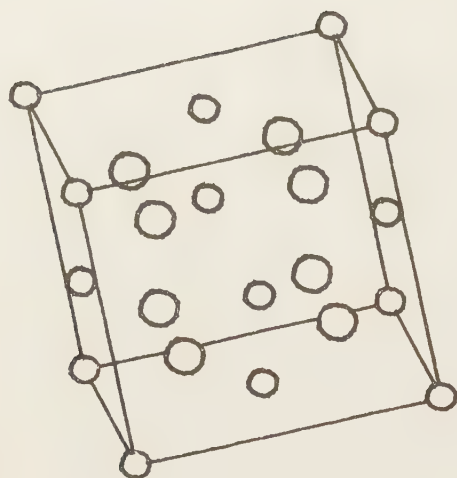
où χ_{dia} , χ_{spin} et χ_{vv} sont respectivement la susceptibilité diamagnétique des ions coeur, la susceptibilité de spin de Pauli qui dans notre modèle de bande s'écrit :

$$\chi_{\text{spin}}(T) = \chi_s + \chi_{\text{pd}}(T)$$

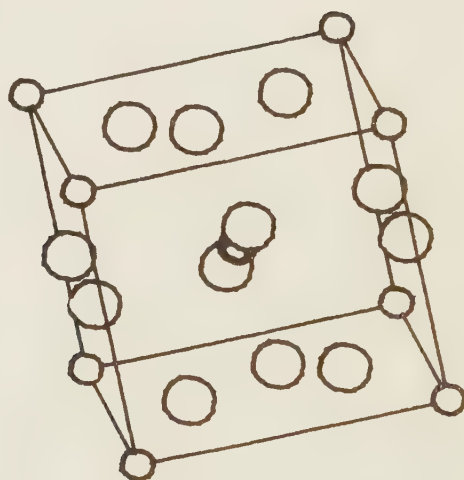
et la susceptibilité orbitale de type Van Vleck associée à la bande-pd. Nous supposons que seul le terme $\chi_{\text{pd}}(T)$



AU₂Cu (L12), PMCM



AuGa₂ (C1), FMCM



BETA-TUNGSTEN (A15), PMCM

FIGURE III.13 - Structures Cu_3Au , AuGa_2 et β -tungstène

(M.PETER, chapitres choisis de Physique du solide)

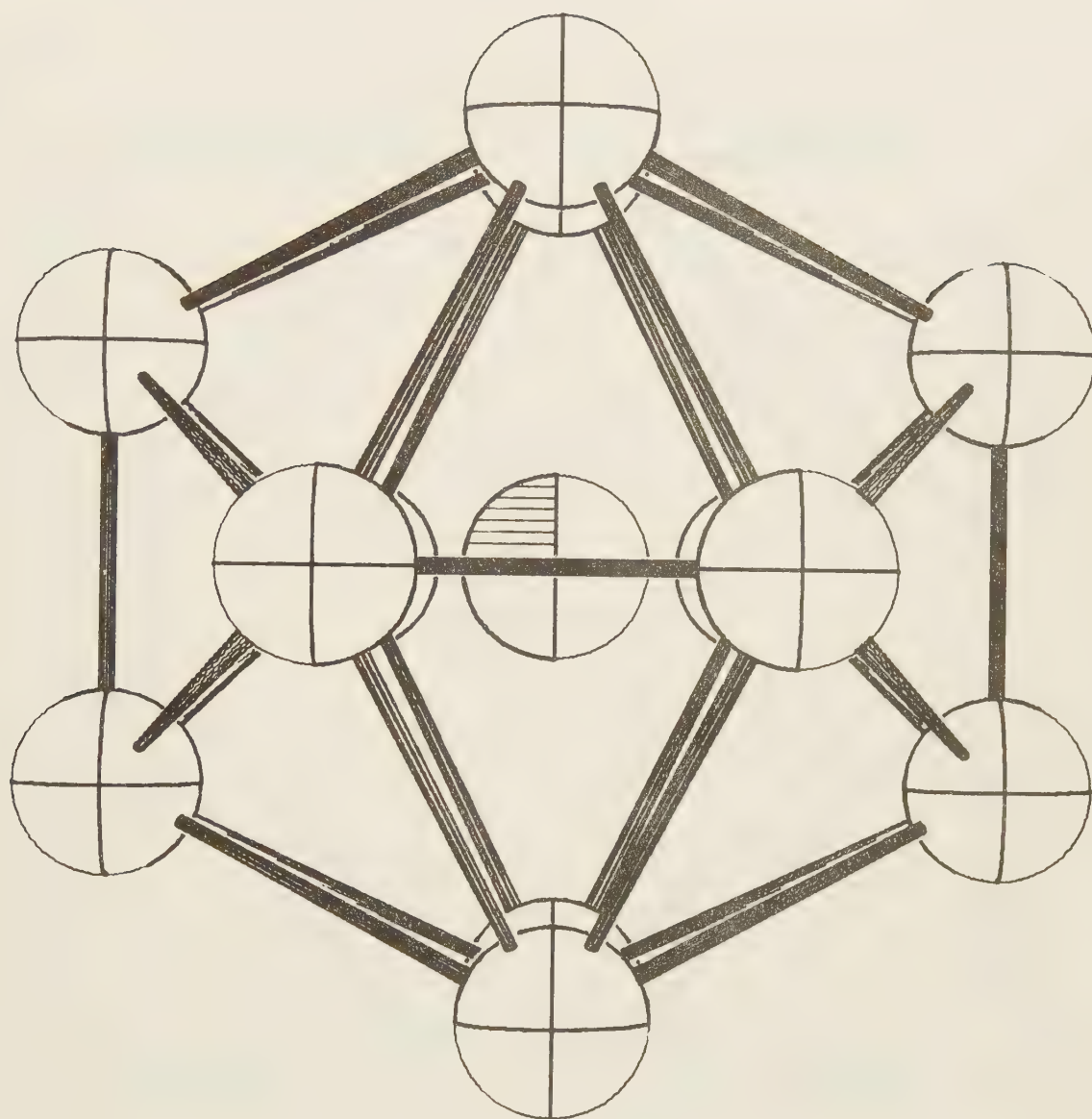


FIGURE III.14 - Représentation de l'atome X et de ses
12 premiers voisins dans les alliages
 V_3X (Al5).
(H.D.FLACK et J.M.MOREAU, programme ORTEP⁽⁴⁸⁾),

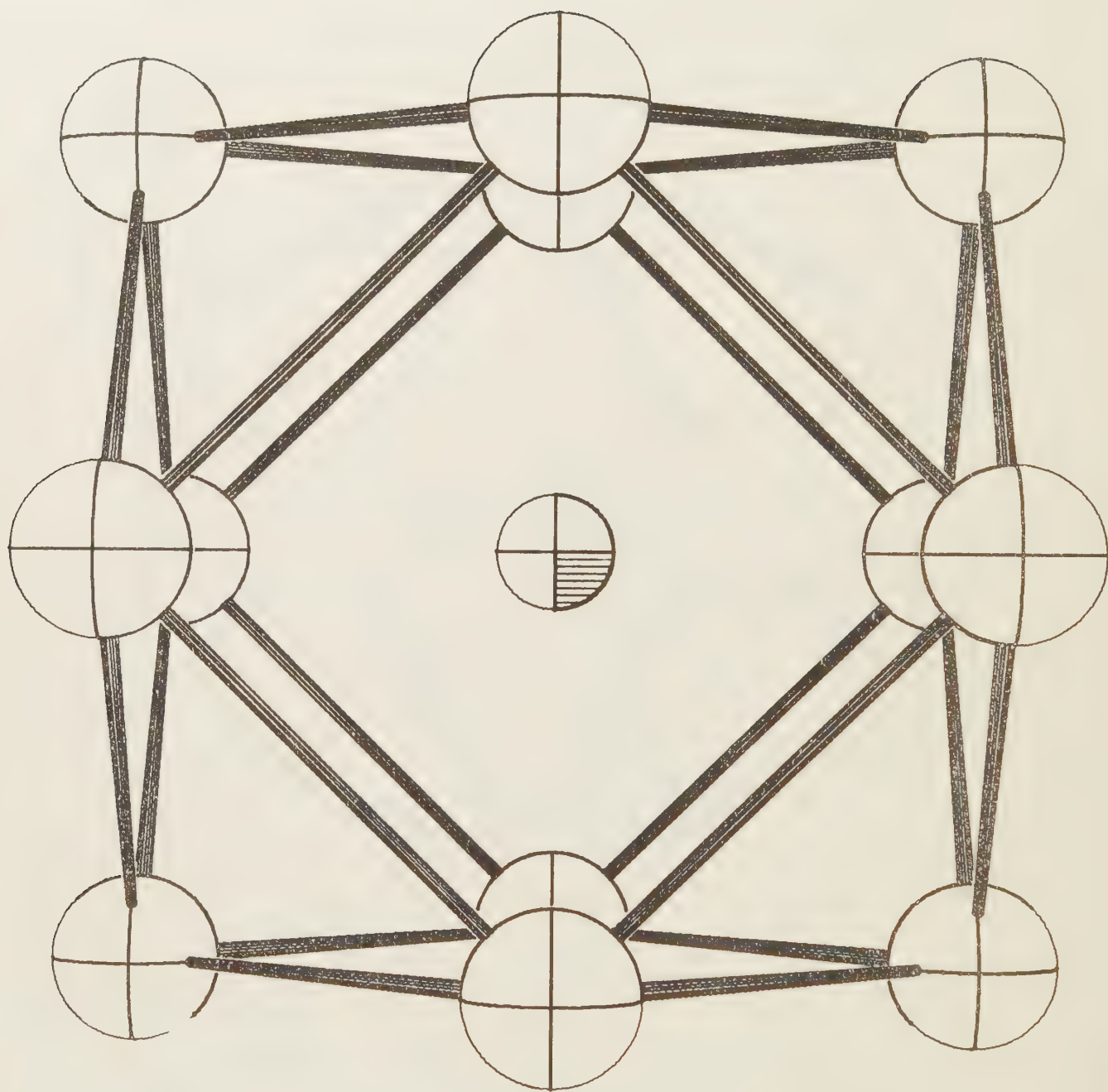


FIGURE III.15 - Représentation de l'atome X et de ses 12 premiers voisins dans les alliages La_3X (type Cu_3Au) (H.D.FLACK et J.M.MOREAU, programme ORTEP⁽⁴⁸⁾),

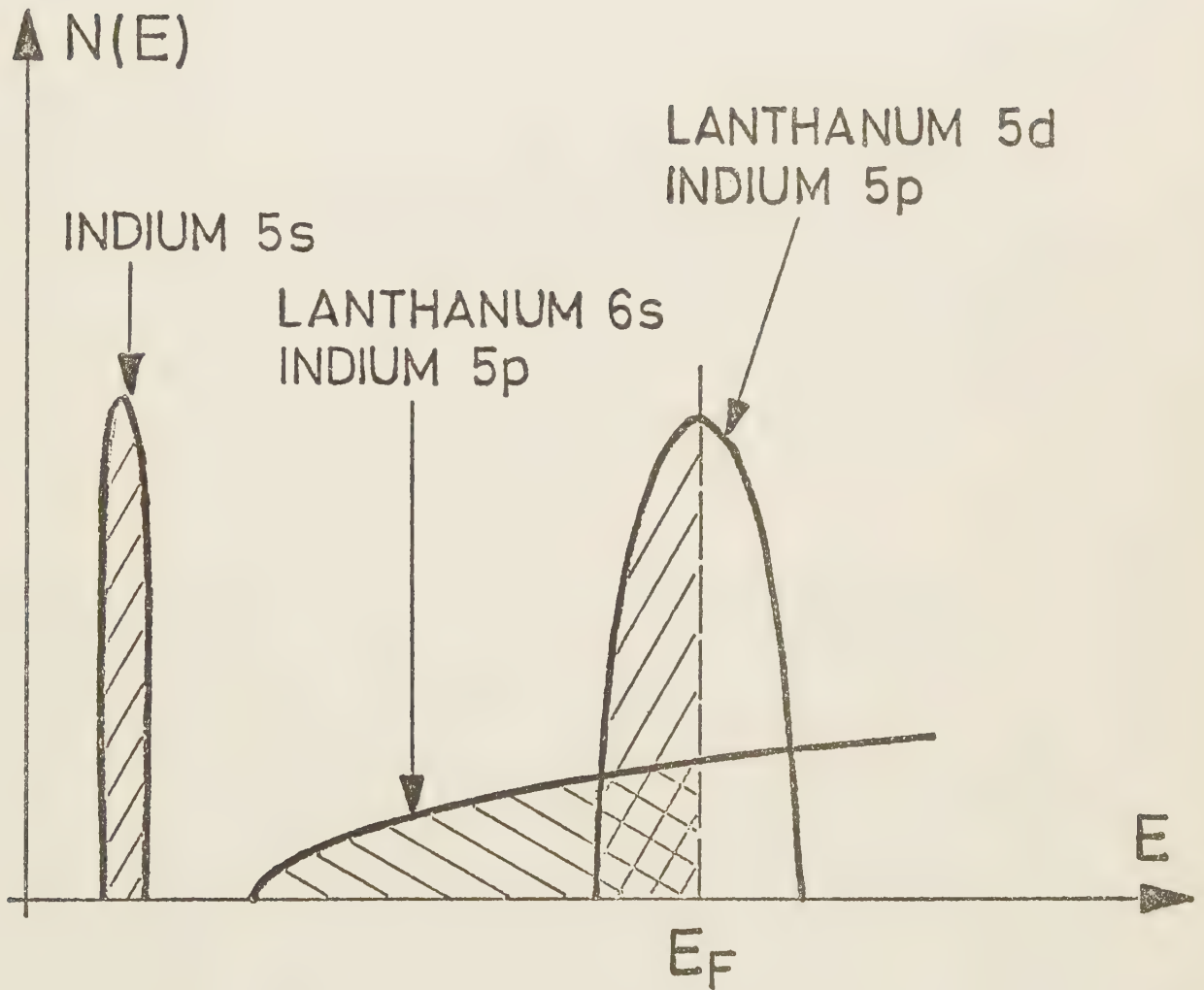


FIGURE III.16 - Schéma illustrant le modèle de structure de bande utilisé pour analyser les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et de RMN dans le La_3In .

dépend fortement de la température. Le terme diamagnétique peut être estimé⁽⁴⁵⁾ :

$$\chi_{\text{dia}} = - 77 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1} \text{ pour } \text{La}_3\text{In}$$

$$\text{et } \chi_{\text{dia}} = - 94 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1} \text{ pour } \text{La}_3\text{Tl}.$$

Nous pouvons estimer les susceptibilités de spin, χ_{spin} (T=0) à partir des valeurs du coefficient de chaleur spécifique électronique γ corrigées pour l'augmentation due à l'interaction électron-phonon, à l'aide de la constante de couplage électron-phonon $\lambda^{(\text{MM})}$ donnée dans le tableau III.1. En négligeant une augmentation possible de la susceptibilité de spin due à l'échange on a la relation

$$\chi_{\text{spin}} = 3 \left[\frac{\mu_B}{\pi k_B} \right]^2 \frac{\gamma}{1 + \lambda^{(\text{MM})}}$$

ce qui nous donne pour le La_3In , $\chi_{\text{spin}} = 390 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ et pour le La_3Tl , $\chi_{\text{spin}} = 350 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$. En supposant qu'il y a un électron par atome dans la bande -s on trouve $\chi_s = 30 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3In et La_3Tl . Ceci nous permet d'estimer pour La_3In $\chi_{\text{pd}}(\text{T}=0) = 360 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ et pour La_3Tl , $\chi_{\text{pd}}(\text{T}=0) = 320 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$. Nous pouvons alors à partir des valeurs expérimentales de χ_m trouver la contribution orbitale. Nous obtenons pour La_3In , $\chi_{\text{vv}} = 167 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3In et $\chi_{\text{vv}} = 224 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3Tl . S'il y a une augmentation par échange de la susceptibilité de spin, ces valeurs doivent être réduites, elles constituent donc une limite supérieure à la contribution orbitale. En supposant que seul le terme $\chi_{\text{pd}}(\text{T})$ dépend de la température nous trouvons à la température ambiante $\chi_{\text{pd}}(\text{RT}) = 173 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3In et $\chi_{\text{pd}}(\text{RT}) = 155 \cdot 10^{-6} \text{ uem mole}^{-1}$ pour La_3Tl . Entre la température ambiante et T = 0 il y a donc une augmentation de 48% de χ_{pd} .

Une telle variation peut difficilement s'expliquer par un

effet d'échange et il est plus raisonnable de penser que le niveau de Fermi tombe près d'un pic de densité de la bande-pd dans notre modèle. Il est intéressant de noter que le La_3In et le La_3Tl se comportent d'une manière très semblable et il est permis de supposer que le pic de densité d'états est déjà présent dans le La cfc et que sa position par rapport au niveau de Fermi dépend fortement de la distance La-La⁽²⁰⁾.

Dans le modèle de bande que nous avons choisi, le déplacement de Knight K^X dans La_3X va dépendre essentiellement de trois contributions : un terme de contact-s positif, K_s , un terme de polarisation de coeur, négatif et variant avec la température K_{cp} , et un terme orbital K_{vv} positif et que nous supposons comme K_s constant avec la température

$$K^X = K_s + K_{cp}(T) + K_{vv}$$

Les différents termes de K^X peuvent se mettre sous la forme⁽⁴⁶⁾

$$K_i = (\mu_B N)^{-1} H_{hfs}^{(i)} \chi_i$$

où μ_B et N sont respectivement le magnéton de Bohr et le nombre d'Avogadro, H_{hfs} les champs hyperfins appropriés (en oe/ μ_B) et χ_i les contributions correspondantes de la susceptibilité magnétique molaire.

Si seuls les termes $\chi_{pd}(T)$ et $K_{cp}(T)$ dépendent de la température, cette relation nous permet de prévoir une dépendance linéaire de K^X avec χ_m et, à partir de la pente de la droite, d'estimer le champ hyperfin de polarisation de coeur $H_{hfs}^{(cp)}$. Nous montrons sur la figure III.17 la variation de K^X en fonction de χ_m , T étant une variable implicite. Nous voyons que la dépendance linéaire est bonne à haute température alors qu'à très basse température les points s'écartent un peu à cause certainement de la correction sur χ_m de l'effet des impuretés

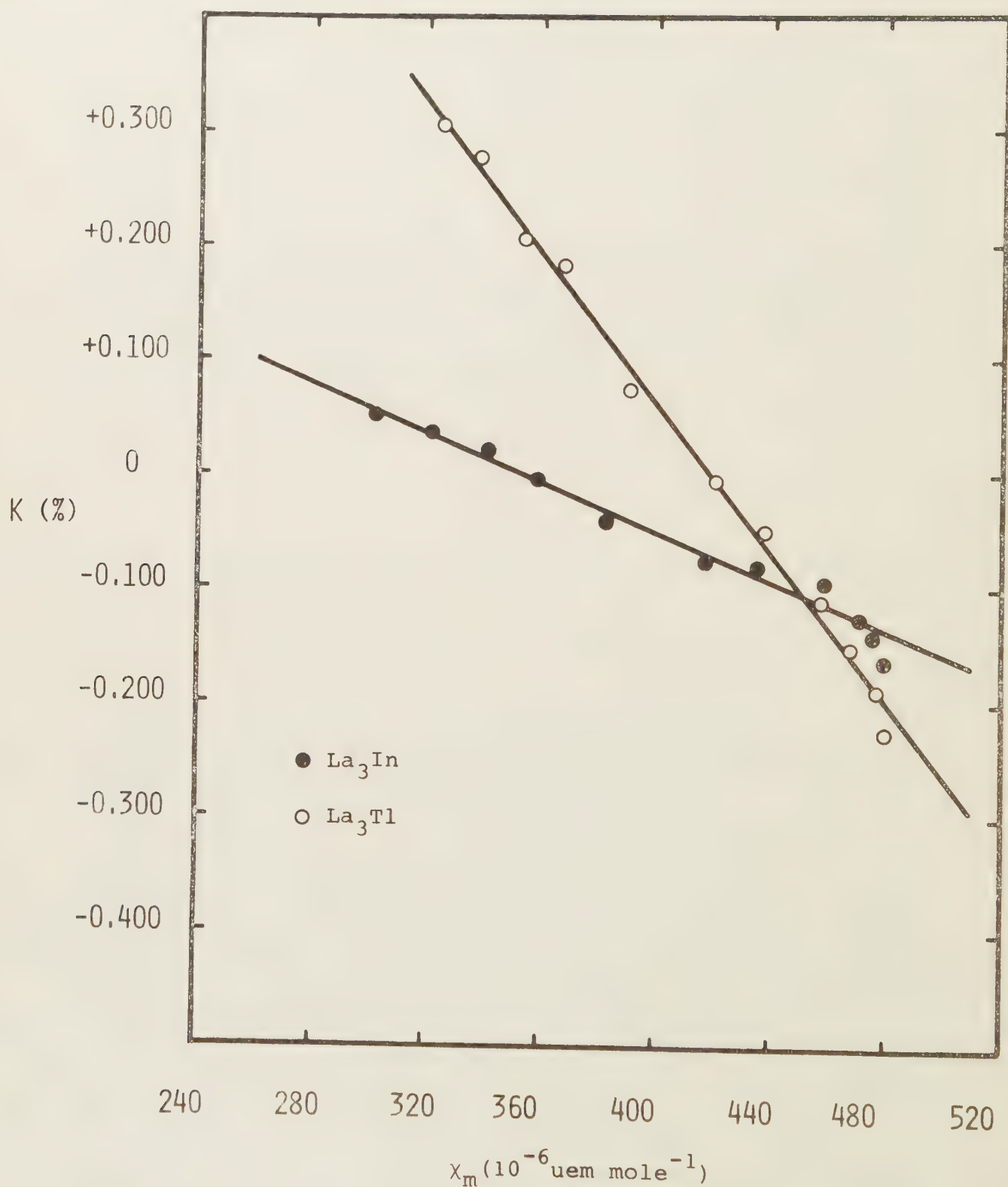


FIGURE III.17 - Diagramme K vs χ_m pour In^{115}
dans La_3In et Tl^{205} dans La_3Tl

qui est comme nous l'avons vu très difficile à faire avec précision. A partir de la figure III.17, nous trouvons pour les champs hyperfins effectifs de polarisation de coeur : pour In^{115} dans le La_3In $H_{\text{hfs}}^{(\text{cp})} = -0,59 \cdot 10^5 \text{Oe} / \mu_B$ et pour Tl^{205} dans La_3Tl_1 $H_{\text{hfs}}^{(\text{cp})} = -1,83 \cdot 10^5 \text{Oe} / \mu_B$. Cette interaction hyperfine est due aux états hybridisés pd, cétébataires, à l'énergie de Fermi, via une polarisation des couches internes-s qui ont une interaction de contact avec le noyau. Les valeurs obtenues sont bien négatives, comme on peut s'y attendre pour une telle interaction et d'un ordre de grandeur raisonnable étant entendu que sans calcul de bande il est difficile d'apprécier quantitativement leur valeur. La valeur élevée pour Tl^{205} est à associer avec le numéro atomique élevé de cet élément qui donne des effets de polarisation de coeur-p importants dans d'autres composés tel $\text{NaTl}^{(36)}$ par exemple.

A partir des valeurs de $H_{\text{hfs}}^{(\text{cp})}$ et $\chi_{\text{pd}}(T=0)$ il est possible d'estimer la contribution de polarisation de coeur au déplacement de Knight $K_{\text{cp}}(T=0)$, $K_{\text{cp}}^{\text{In}} = -0,38\%$ et $K_{\text{cp}}^{\text{Tl}} = -1,05\%$.

Sur la figure III.18 nous avons reporté la variation de $(T_1 T)$ pour In^{115} dans La_3In en fonction de T et nous voyons qu'elle est pratiquement linéaire en T. Nous avons vu au chapitre II que pour des électrons sans interaction, le taux de relaxation spin réseau $R = (T_1 T)^{-1}$ pouvait se mettre sous la forme⁽⁴⁶⁾

$$R = R_s + A \left[N_d(E_F) \right]^2$$

où R_s est le taux de relaxation des électrons

$$\text{et} \quad A = 4 \pi \gamma \frac{2}{h} k_B \hbar \left\{ q \left[H_{\text{hfs}}^{\text{cp}} \right]^2 + p \left[H_{\text{hfs}}^{\text{orb}} \right]^2 \right\}$$

Selon notre modèle de bande nous pensons qu'il n'est pas

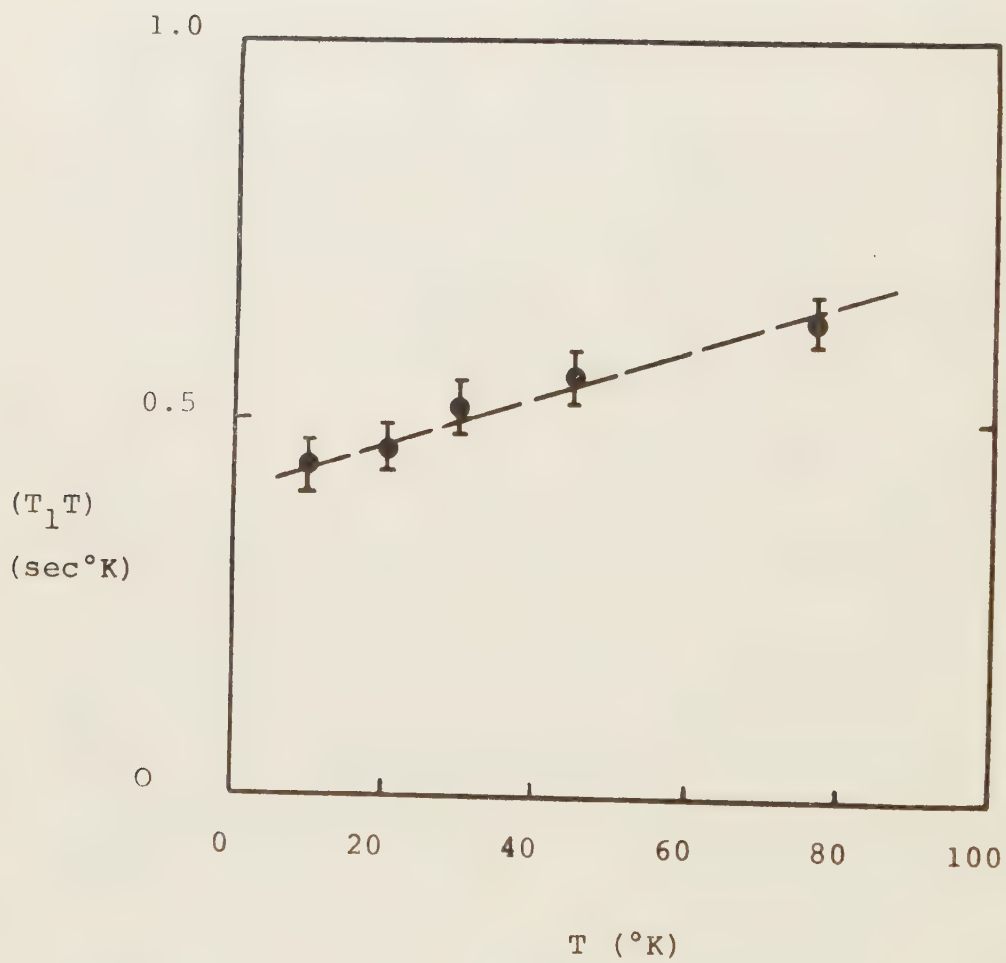


FIGURE III.18 - Variation de $(T_1 T)$ avec T pour In^{115} dans La_3In

possible de séparer les densités d'états-p et-d au niveau de Fermi et nous devons remplacer $N_d(E_F)$ par l'expression

$\chi_{pd} = 2 \left(\frac{\mu_B}{N} \right)^2 N_{pd}(E_F)$. L'expression du taux de relaxation peut donc s'écrire :

$$R = R_s + A' \chi_{pd}^2(T)$$

Sur la figure III.19 nous avons reporté le diagramme $R^{In} = (T_1 T)^{-1}$ vs $\chi_{dp}^2(T)$, en supposant pour estimer $\chi_{pd}(T)$ que χ_s et χ_{vv} sont indépendants de la température. Nous voyons sur cette figure qu'au dessus de 30°K la loi de variation linéaire est assez bien suivie, mais qu'au dessous de 30°K les points divergent fortement sans doute à cause de l'effet d'impureté sur χ_m dont la correction n'est pas satisfaisante. A partir de la pente de la droite nous pouvons estimer le champ hyperfin orbital effectif au site In, on trouve $H_{hfs}^{orb} = 0.44 \cdot 10^5$ Oe/ μ_B , ce qui est légèrement inférieur à la valeur estimée pour le champ hyperfin de polarisation de coeur. Ceci nous permet d'estimer une contribution orbitale au déplacement de Knight $K_{vv}^{In} = 0.13\%$. L'intercept de la droite avec l'axe des R sur la figure III.19 nous donne une valeur pour le taux de relaxation R_s et à partir de la relation de Korringa, $K_s^2 = R_s S$ on peut estimer la contribution-s au déplacement de Knight $K_s^{In} = + 0.21\%$. Nous obtenons finalement une valeur du déplacement de Knight estimée pour $T = 0$ $K_{est}^{In} \cong -0.04\%$ ce qui est nettement plus fort que la valeur observée près de T_c , $K_{obs}^{In} = -0.18\%$. Nous avons résumé les résultats de l'analyse de χ_m et $K^{In, T1}$ sur le tableau III.7.

Nous pensons que la divergence entre la valeur estimée K^{In} et la valeur expérimentale est en grande partie due à l'imprécision de l'analyse quantitative de R qui fait appel aux valeurs expérimentales de χ_m à basse température que nous ne savons pas corriger avec précision de la contribution des impuretés. Une autre raison possible pour cette divergence vient de ce que nous avons fait l'analyse du

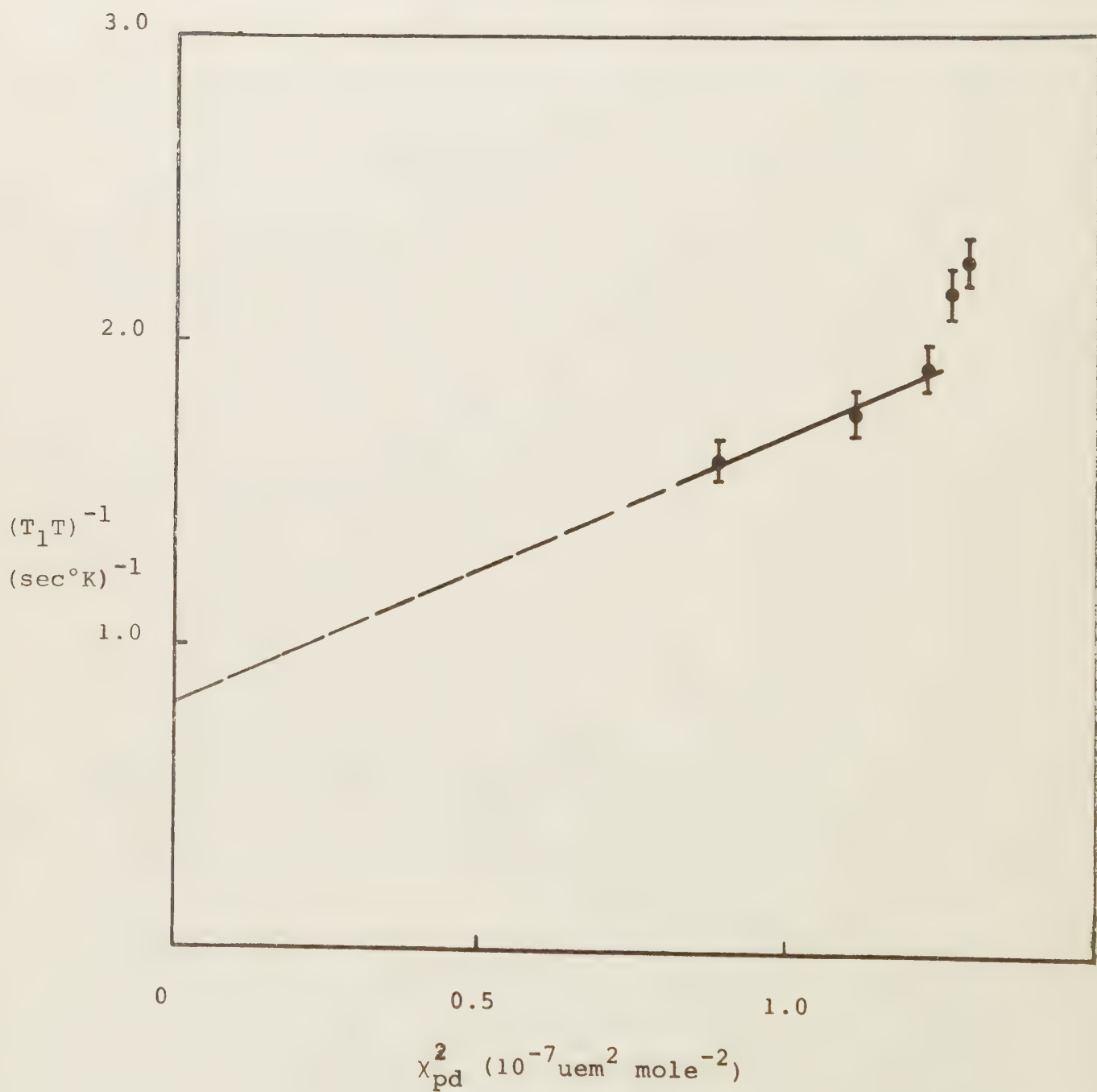


FIGURE III.19-- Diagramme $R = (T_1 T)^{-1}$ vs χ_{pd}^2
pour In^{115} dans La_3In

TABLEAU III.7

Résultats de l'analyse de χ_m et $K^{\text{In,Tl}}$ dans La_3In et La_3Tl .

	La_3In	La_3Tl
$\chi_{\text{dia}} (10^{-6} \text{ uem mole}^{-1})$	- 77	- 94
$\chi_{\text{spin}} (10^{-6} \text{ uem mole}^{-1})$ (d'après $\gamma/(1+\lambda_{\text{MM}})$)	390	350
$\chi_{\text{S}} (10^{-6} \text{ uem mole}^{-1})$	30	30
$\chi_{\text{pd}} (T=0) (10^{-6} \text{ uem mole}^{-1})$	360	320
$\chi_{\text{VV}} (10^{-6} \text{ uem mole}^{-1})$	167	224
$H_{\text{hfs}}^{\text{CP}} (10^5 \text{ Oe } \mu_{\text{B}}^{-1})$	-0.59	-1.83
$K_{\text{CP}}^{\text{In,Tl}} (T=0) (\%)$	-0.38	-1.05
$H_{\text{hfs}}^{\text{orb}} (10^5 \text{ Oe } \mu_{\text{B}}^{-1})$	0.44	
$K_{\text{VV}}^{\text{In}} (\%)$	0.13	
$K_{\text{S}}^{\text{In}} (\%)$	0.21	
$K_{\text{estimé}}^{\text{In}} (T=0) (\%)$	-0.04	

déplacement de Knight selon notre modèle en prenant les valeurs de susceptibilité de l'alliage et que les valeurs locales de χ_{spin} et χ_{vv} peuvent être très différentes d'un site à l'autre comme nous l'avons déjà vu dans l'analyse des alliages V-Ru. Ceci d'autant plus que dans la susceptibilité de spin χ_{pd} (T) il nous est impossible de séparer la contribution des électrons 5d de La de celle des électrons 5p de In. Il serait peut être meilleur de prendre un modèle permettant de distinguer les densités d'état p et d au niveau de Fermi et de poser $K_{\text{cp}} = K_{\text{d}} + K_{\text{p}}$ et $\chi_{\text{pd}}(T) = \chi_{\text{p}}(T) + \chi_{\text{d}}(T)$. Nous n'avons malheureusement pas les éléments nécessaires pour faire une telle analyse qui devrait s'appuyer sur un calcul complet de la structure de bande des composés intermétalliques La_3In et La_3Tl . Il serait en effet intéressant de séparer dans la contribution de polarisation de coeur au site In la contribution due aux électrons-p de la contribution due à l'hybridisation pd. Une des difficultés dans l'analyse vient aussi de l'absence de données RMN concernant le La^{139} .

2 - ALLIAGES TERNAIRES $\text{La}_3\text{X}_{1-\text{y}}\text{X}'_{\text{y}}$ ET La_3XC

Il est possible d'analyser le déplacement d' In^{115} et Tl^{205} dans les alliages $\text{La}_3\text{In}_{1-\text{y}}\text{Tl}_{\text{y}}$ à partir du même modèle que pour les composés binaires La_3Tl et La_3In . Il est possible de tracer des diagrammes K vs χ pour ces deux noyaux et différentes concentrations en utilisant la courbe $\chi(T)$ du $\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}$ qui est pratiquement confondue avec celles de La_3In et La_3Tl . Nous trouvons des fluctuations du champ hyperfin de polarisation de coeur qui n'excèdent pas 10% et compte tenu de la dispersion des mesures de K à basse température et de l'erreur sur la correction de χ_{m} nous pensons pouvoir les considérer comme constant. L'In et le Tl étant isoélectroniques, la substitution de l'un par l'autre ne change pas le nombre total d'électrons dans la bande-pd ni

la densité d'états moyenne de l'alliage puisque χ_m et T_c restent pratiquement inchangés. Localement nous constatons cependant des variations importantes de déplacement de Knight sur les sites In et Tl. A basse température dans le La_3In , $K^{\text{In}} = -0.18\%$ et dans $\text{La}_3\text{In}_{0.2}\text{Tl}_{0.8}$ $K^{\text{In}} = -0.06\%$ soit un $\Delta K = +0.12\%$; dans La_3Tl , $K^{\text{Tl}} = -0.27\%$ et dans $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}$ $K^{\text{Tl}} = -0.60\%$ soit un $\Delta K = -0.33\%$. Supposons que les contributions -s et orbitales restent inchangées dans l'alliage et que cette variation est due au terme de polarisation de coeur.

$$\text{On trouve dans } \text{La}_3\text{In}_{0.2}\text{Tl}_{0.8} \quad \left[\frac{\Delta K_{\text{cp}}}{K_{\text{cp}}} \right]_{\text{In}} = -30\%$$

$$\text{et } \left[\frac{\Delta K_{\text{cp}}}{K_{\text{cp}}} \right]_{\text{Tl}} = +2\% \quad \text{et dans } \text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Tl}_{0.2} \quad \left[\frac{\Delta K_{\text{cp}}}{K_{\text{cp}}} \right]_{\text{In}} = -5\%$$

$$\left[\frac{\Delta K_{\text{cp}}}{K_{\text{cp}}} \right]_{\text{Tl}} = +31\% .$$

Les champs hyperfins étant pratiquement constants, nous devons donc avoir une variation locale de χ_{pd} donc de la densité d'états-pd au niveau de Fermi du même ordre. Donc en substituant 80 at % In au Tl dans La_3Tl , la densité d'états locale au site Tl est augmentée de 30%. sans que les propriétés du "bulk" en soit pratiquement affectées. Dans le La_3In si on substitue 80 at % de Tl a In on a une diminution de la densité d'états locale au site In de 30 at% également sans effet sur les propriétés supraconductrices du "bulk". Nous pensons qu'il y a un argument important quand à l'attribution des propriétés supraconductrices de ces composés aux atomes de Lanthane. Ce comportement du $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ nous montre qu'il est trop simple d'utiliser une bande commune pd pour analyser les propriétés RMN de ces composés et qu'il faudrait pouvoir séparer les contributions des électrons-p et des électrons-d.

Dans les autres ternaires $\text{La}_3\text{X}_{1-y}\text{X}'_y$ les données sont encore insuffisantes pour essayer l'amorce d'une analyse quantitative mais il semble que l'on puisse dire que tant que l'on n'affecte pas l'ordre du sous-réseau des Lanthanes on n'affecte pas beaucoup les propriétés supraconductrices du "bulk" mais seulement les propriétés électroniques locales du site X.

Dans les La_3XC , K^X est nettement plus élevé que dans La_3X et indépendant de la température. En comparant avec la valeur de K^X à basse température nous trouvons

$$K_{\text{La}_3\text{InC}}^{\text{In}} - K_{\text{La}_3\text{In}}^{\text{In}}(\text{BT}) = + 0.38\% \quad \text{et} \quad K_{\text{La}_3\text{TlC}}^{\text{Tl}} - K_{\text{La}_3\text{Tl}}^{\text{Tl}}(\text{BT}) =$$

+ 1.02%. Ces deux différences sont égales aux valeurs de $K_{\text{cp}}^{\text{In}}$ et $K_{\text{cp}}^{\text{Tl}}$ ce qui permet de penser que la contribution de polarisation de coeur est pratiquement nulle dans La_3XC .

Nous ne pouvons cependant rien affirmer de précis concernant les liaisons qui peuvent exister entre l'élément X et C.

E - CONCLUSION

Nous avons observé dans les composés intermétalliques La_3In et La_3Tl un déplacement de Knight fortement dépendant de la température sur les sites In et Tl.

Un modèle de bande simple, analogue à celui utilisé par V.JACCARINO et al⁽⁴⁷⁾ pour les composés V_3X de structure A-15 a permis d'analyser de manière satisfaisante ce comportement du déplacement de Knight. Nous avons pu relier le déplacement de Knight au site X de La_3X avec la susceptibilité molaire de l'alliage et estimer la contribution de polarisation de coeur K_{cp}^{X} (-0.38% pour In -1.05% pour Tl).

Dans le La_3In , T_1T varie linéairement avec T et l'analyse du taux de relaxation $(T_1T)^{-1}$ nous a permis d'estimer la contribution orbitale ($K_{\text{vv}}^{\text{In}} = +0.13\%$) et la contribution s ($K_{\text{s}}^{\text{In}} = +0.21\%$) au déplacement de Knight de l'Indium dans La_3In . La valeur de K^{In} ainsi estimée à $T = 0$ (-0.04%) est en bon accord qualitatif mais cependant un peu plus élevée que la valeur mesurée à basse température (-0.18%).

Nous n'avons pu observer la résonance du Lanthane situé dans un site de symétrie axiale et il ne nous a pas été possible de voir qu'elle est l'importance relative des électrons p et d sur les différentes propriétés des La_3X . Nous pensons qu'un calcul de la structure de bande de ces composés pourrait permettre d'éclaircir ce point.

La forte dépendance en température du déplacement de Knight au site X reliée à celle de la susceptibilité magnétique de l'alliage et à la forte valeur du coefficient de chaleur spécifique électronique nous permettent de penser que le niveau de Fermi est situé près d'un pic de densité d'états des électrons -d. Le comportement pratiquement identique de La_3In , La_3Tl et des ternaires $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ suggère que les sites X sont fortement isolés ce qui a pour

conséquence un fort mélange de la bande-p de l'élément X avec la bande de conduction du La alors que la bande-s de X est située loin au dessous du niveau de Fermi. La contribution positive au déplacement de Knight K^X qui est non nulle puisque $K^X > 0$ à la température ambiante est essentiellement à associer à une contribution orbitale de la bande-p la contribution-s étant certainement surestimée dans notre analyse de K^X . Il est intéressant de remarquer la similitude de comportement de ces composés La_3X de structure Cu_3Au avec les composés Al5 à haut T_C , tant du point de vue des propriétés supraconductrices que des propriétés magnétiques.

Il est important de noter le peu d'influence de la substitution de l'In au Tl dans les ternaires $La_3In_{1-y}Tl_y$ sur les propriétés supraconductrices de l'alliage alors que la densité locale au site X semble varier fortement. Cela permet de penser que les propriétés supraconductrices des La_3X sont bien à associer à la bande-d du La et non à la bande-p de l'élément X et supporte l'idée de la similitude entre La_3X et La cfc sous pression. Les propriétés supraconductrices sont alors certainement très sensibles à l'ordre dans le sous réseau-La et la chute de T_C et H_{C2} dans $La_3In_{0.8}Sn_{0.2}$ et $La_3Tl_{0.8}Pb_{0.2}$ est certainement à associer avec la destruction de l'ordre à longue distance.

Dans les carbures perovskites La_3XC qui ne sont pas supraconducteurs au dessus de 1.02°K le déplacement de Knight K^X est largement positif et pratiquement indépendant de la température ce qui traduit la disparition de la contribution de polarisation de coeur au site X. Ceci confirme la diminution de densité d'états au niveau de Fermi que laisse prévoir la chute de γ dans ces composés et supporte l'idée que les carbures perovskites La_3XC sont des composés ternaires très différents des binaires La_3X correspondants. (26)

Compte tenu de la similitude de comportement des La_3X de structure Cu_3Au avec le La cfc sous pression ainsi qu'avec les Al₅ un calcul de la structure de bande de ces composés serait extrêmement intéressant à faire.

REFERENCES CHAPITRE III

- 1 - D.L.JOHNSON, D.K.FINNEMORE Pys.Rev. B6,
2709 (1972)
- 2 - O.A. ZARUBINA, FIZIKA TVERDOGO TELA 14,
2890 (1972)
- 3 - A.NARATH, Phys.Rev. 179, 359 (1969)
- 4 - T.KASUYA, in Magnetism Ed. G.T.RADO and SUHL
Vol.2B, chap.3
- 5 - W.E.BLUMBERG, J.EISINGER, V.JACCARINO, B.T.MATTHIAS
Phys.Rev.Letters 5, 52 (1960)
- 6 - D.ZAMIR, D.S.SCHREIBER, Phys.Rev.136,A 1087(1964)
- 7 - A.M.TOXEN, R.J.GAMBINO, Proc.2nd Int.Conf.on Sol.
Comp of Trans.Elem. Ensche de , The Netherlands,
(June, 1967) 116
- 8 - A.M.TOXEN, R.J.GAMBINO, N.R.STEMPLE, Bull.Am.
Phys.Soc, 12,57 (1967)
- 9 - A.M.TOXEN, R.J.GAMBINO, Phys.Lett.28A, 214 (1968)
- 10 - E.BUCHER, K.ANDRES, J.P.MAITA, G.W.HALL Jr,
H.P. A. 41, 723 (1968)
- 11 - R.J.GAMBINO, N.R.STEMPLE, A.M.TOXEN, J.Phys.
Chem.Sol.29, 295 (1968)
- 12 - D.GRAY, L.V.MEISEL, Phys.Rev.B5 , 1299(1972)
- 13 - A.J.FREEMAN, D.D.KOELLING, J: de Physique
- 14 - B.T.MATTHIAS, V.B.COMPTON, E.CORENZWIT, J.Phys.
Chem.Sol.19, 130 (1961)
- 15 - E.BUCHER, J.P. MAITA, A.S.COOPER, Phys.Rev.B6,
2709(1972)
- 16 - T.F.SMITH, H.L.LUO, J.Phys.Chem.Sol 28,569(1967)
- 17 - R.P. GUERTIN, J.E.CROW, R.D.PARKS, Pys.Rev.Lett.
16, 1095(1966)
- 18 - H.JONES,Ø FISCHER, G.BONGI,A.TREYVAUD, Sol.State
Com ,10,927 (1972)
- 19 - M.B.MAPLE, KANG-SOO/KIM, Phys.Rev.Lett.
23,118(1969)

.../...

- 20 - F.HEINIGER, E.BUCHER, JP.MAITA, P.DESCOOTS,
Phys.Rev.B(octobre 73)
- 21 - F.HEINIGER et al (à paraître)
- 22 - N.R.WERTHAMER, E.HEL FAND, P.C.HOHENBERG,
Phys.Rev. 147, 295(1966)
- 23 - G.BONGI, ØFISCHER, H.JONES, R.FLUKIGER, A.TREYVAUD
Helv. Phys. Acta, 45, 13 (1972)
- 24 - W.L.Mc.MILLAN, Phys.Rev.167,331(1968)
- 25 - P.HERTEL, Z.Physik.248,272(1971)
- 26 - H.NOVO TNY, Proc.7th Rare Earth Res.Conf.p309(1968)
- 27 - M.B.MAPLE, J.W.TTIG, K.S.KIM.Phys.Rev.Lett.23
1375(1969)
- 28 - T.F.SMITH,Superconductivity in d-and f.band metals,
Ed.D.H.DOUGLAS,Am.Inst.Phys.New-Yorkp293(1972)
- 29 - J.W.GARLAND, K.H.BENNEMANN, Superconductivity in
d-and f-band metals, Ed.D.H.DOUGLAS,Am.Inst.Phys.
N.Y. P.103(1972)
- 30 - C.F.RATTO, B.COQBLIN, E.GALLEANI D'AGLIANO, Adv.
Phys.18,489(1969) and sol stat Comm. 7/18,
1387 (1969)
- 31 - R.B.GRIFFIN, K.A.GSCHNEIDER, Met.Trans.2,2517(1971)
- 32 - D.S.SCHREIBER, R.M.COTTS, Phys.Rev.131,118 (1963)
- 33 - M.H.COHEN,F.REIF.Solid State Phys.5, 321(1957)
- 34 - L.B.WELSH, R.J.GAMBINO, A.M.TOXEN; J.Appl.Phys.
42,1545(1971)
- 35 - D.R.TORGESON, R.G.BARNES, Phys.Rev.Lett.9,6,255(1962)
- 36 - N.BLOEMBERGEN,TJ.ROWLAND, Acta.Metall.1,731(1953)
- 37 - N.BLOEMBERGEN, T.J.ROWLAND, Phys.Rev.97,1679(1955)
- 38 - D.E.MAC LAUGHLIN, J.BUTTERWORTH,Phys.Lett 23,
291 (1966)
- 39 - A.ABRAGAM, dans les Principes du Magnétisme nucléaire,
Ed.INSTN et PUF, p130 (1961)
- 40 - V.JACCARINO, M.WEGER, J.H.WERNICK, A.MENTH
Phys.Rev.Lett 21, 1811 (1968)
- 41 - A.M.CLOGSTON, A.C.GOSSARD, V.JACCARINO, Y.YAFET
Phys.Rev.Lett. 9, 262 (1962)

- 42 - J. Res. NBS Vol. 74A, 573 (1970)
- 43 - A.C.SWITENDICK et A.NARATH, Phys.Rev.Lett.
22, 1423 (1969)
- 44 - HERNAM et SKILLMAN, Atomic Structure Calculation
Ed. Prentice Hall
- 45 - P.W.SELWOOD, Magnetochemistry, Inter Science(1964)
- 46 - A.NARATH, in Hyperfine Interaction
Ed.A.FREEMAN, R.FRANKEL (1967)
- 47 - A.M.CLOGSTON, V.JACCARINO,
Phys.Rev. 121, 1357 (1961)
- 48 - C.K. JOHNSON (1970), ORTEP, ORNL - 3794
(Second Revision), Oak Ridge National Laboratory
Oak Ridge, Tennessee.

-ooOoo-

CONCLUSION

L'étude par RMN de la phase B2 (CsCl) dans les alliages $V_{1-x}Ru_x$ a permis d'associer à la très grande sensibilité de cette structure à l'écrouissage une variation importante des propriétés électroniques locales au site V. Cela se traduit par une grande sensibilité de la forme du spectre d'absorption avec le traitement de recuit ($K_{ax}^V = -0.10\%$ dans la structure c.c écrouie et $K_{ax}^V = +0.06\%$ dans la structure ordonnée B2 pour 45 at%Ru), une diminution du déplacement de Knight isotrope $K_{iso}^V = +0.48\%$ ($Ru_{45}c.c$) et $K_{iso}^V = +0.34\%$ ($Ru_{45}B2$) et une augmentation du taux de relaxation spin-réseau $R^V = 0.55 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($Ru_{45}c.c$) et $R^V = 2.57 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($Ru_{45}B2$). Parallèlement la susceptibilité magnétique augmente ainsi que la température de transition supraconductrice T_c . A partir de ces résultats on peut estimer une augmentation de la densité d'états des électrons-d à la surface de Fermi pratiquement par un facteur 3 au site Vanadium. Les propriétés locales sont très différentes aux sites V et Ru et particulièrement sensibles aux effets d'ordre. Il est intéressant de rapprocher ce comportement avec les calculs de structure de bandes et de densité d'états effectués récemment sur des alliages de métaux de transition de type CsCl.

Les résultats des mesures de RMN entre 45 et 50%Ru ont confirmé les conclusions des précédents auteurs qui ont mis en évidence dans ce domaine une forte réduction de la densité d'états des électrons-d à la surface de Fermi accompagnant une transformation martensitique. La variation des propriétés locales au site Vanadium reflète bien le comportement de l'ensemble de l'alliage et correspond à une réduction de la densité d'états locale des électrons -d à la surface de Fermi de $\approx 45\%$. Ceci permet de penser que ce

.../...

sont les électrons-d du Vanadium qui jouent un rôle prédominant dans les propriétés électroniques et supraconductrices de ces alliages.

Les valeurs de la densité d'états des électrons-d à la surface de Fermi estimées à partir des mesures du taux de relaxation R^V sont plus élevées que celles estimées à partir des mesures de chaleur spécifique électronique γ corrigées pour l'interaction électron-phonon dans les deux phases B2 et B2-tétragonale. Cette correction effectuée à l'aide de la constante de couplage λ_{MM} calculée à partir des valeurs de O_D et T_C est peut être un peu surestimée dans ces alliages mais il est surtout possible que la densité d'états locale au site V soit plus élevée que la densité d'états moyenne de l'alliage dans la structure ordonnée. Nous avons vu en Annexe que cette situation est inversée dans la phase désordonnée pour les faibles concentrations en Ru ce qui supporte l'idée d'une valeur différente de l'écrantage de l'excès de charge ΔZ du Ru dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée. Pour pouvoir étayer ces hypothèses et analyser d'une manière plus complète nos résultats de RMN il faudrait pouvoir s'appuyer sur un calcul de la structure de bande de VRu dans la structure B2 et étudier sa stabilité vis à vis de la phase désordonnée c.c et d'une déformation tétragonale. Cela permettrait peut être de mieux comprendre pourquoi dans la phase B2 une distorsion tétragonale de $\approx 6\%$ entraîne la disparition de la supraconductivité au dessus de $0.4^\circ K$.

L'étude par RMN des composés La_3X ($X=In, Tl$) a permis de montrer que la forte dépendance en température de la susceptibilité magnétique était responsable d'une importante interaction hyperfine de polarisation de coeur au site X. Ainsi le déplacement de Knight K^X , positif à la température ambiante ($K^{In} = +0.058\%$, $K^{Tl} = +0.319\%$) devient nettement négatif à basse température (près de T_C , $K^{In} = -0.177\%$, $K^{Tl} = -0.273\%$). Le temps de relaxation T_1 de l' In^{115} dans

La_3In donne pour T_1T une décroissance linéaire avec T . Nous avons analysé ces données à l'aide d'un modèle de bande relativement simple en supposant que les électrons -s de X forment une bande étroite loin au dessous du niveau de Fermi, alors que les électrons -p de X sont fortement mélangés avec les électrons 5d et -6s du La pour former une bande -s,p plate et une bande -dp présentant un pic dans la courbe de densité d'états près du niveau de Fermi. Ce modèle permet une analyse satisfaisante des résultats de RMN et la présence d'un pic dans la densité d'états est supportée par la forte valeur de la chaleur spécifique électronique. Nous trouvons un champ hyperfin de polarisation de coeur effectif plus élevé sur le Tl que sur l'In ce qui est normal compte tenu de leur numéro atomique. Dans les alliages ternaires $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$ le déplacement de Knight reste toujours fortement dépendant de la température sur les deux sites In et Tl, mais alors que le comportement de la susceptibilité magnétique reste le même que dans les composés binaires on a une forte variation de la contribution hyperfine de polarisation de coeur au déplacement de Knight

$$\left(\frac{\Delta K_{cp}}{K_{cp}}\right)_{\text{In}} = -30\% \text{ pour } \text{La}_3\text{In}_{0.2}\text{Tl}_{0.8} \text{ et } \left(\frac{\Delta K_{cp}}{K_{cp}}\right)_{\text{Tl}} = +30\%$$

pour $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}$. Malgré la forte variation locale de densité d'états au site X qui traduit ce comportement les propriétés de l'alliage (T_c , H_{c2} et χ) restent pratiquement inchangées par rapport aux binaires La_3In et La_3Tl . Ceci permet de penser que c'est le Lanthane qui est essentiellement responsable des propriétés supraconductrices de ces composés et justifie la comparaison avec le La cfc sous pression. L'ensemble des propriétés électroniques supraconductrices et magnétiques des La_3X sont extrêmement voisines de celles des composés Al5 à haut T_c et supporte par analogie

l'idée d'une certaine instabilité de la structure Cu_3Au de ces composés. Par contre dans les carbures perovskites La_3XC , le déplacement de Knight K^X beaucoup plus élevé que dans le composé binaire correspondant et indépendant de T, supporte, associé à la réduction de γ et T_c l'idée qu'il s'agit réellement de composés ternaires et non de pseudo binaires comme les $\text{La}_3\text{In}_{1-y}\text{Tl}_y$.

L'ensemble des propriétés de ces composés et leur analogie avec les composés Al5 et le La cfc rend extrêmement intéressante une étude de leur structure de bande électronique. Pour conclure l'ensemble de ce travail nous dirons que les mesures de RMN ont apporté dans les deux cas étudiés ici ($\text{V}_{1-x}\text{Ru}_x$ et La_3X) une contribution intéressante à l'étude des propriétés électroniques en montrant à la fois les similitudes et les différences entre les propriétés locales au site observé et celles du "bulk". Nous avons pu à l'aide d'un modèle de bande simple, dans l'approximation des liaisons fortes analyser nos résultats d'une manière satisfaisante. Nous nous rendons cependant compte que nous pourrions exploiter nos résultats d'une manière plus fructueuse si nous pouvions nous appuyer sur des résultats de calculs de structure de bandes électroniques plus élaborés.

ANNEXE

ANALYSE DE χ_m , K^V ET $(T_1 T)^{-1}_V$ DANS LES ALLIAGES V-Ru

- 1 - Décomposition de la susceptibilité magnétique molaire χ_m
- 2 - Décomposition du déplacement de Knight du noyau V^{51}
- 3 - Analyse du taux de relaxation spin-réseau
 $R^V = (T_1 T)^{-1}$

ANNEXE - ANALYSE DE χ_m , K^V ET $(T_1 T)^{-1}_V$ DANS LES ALLIAGES $V_x Ru_{1-x}$

Nous nous limiterons à l'analyse de ces quantités dans la phase cubique où nous avons vu qu'elles avaient un comportement très voisin avec les alliages V-3d. Dans ce cas il est possible d'effectuer cette analyse dans l'approximation dite des liaisons fortes et à partir d'un modèle de bande rigide. Ce modèle souvent employé pour les métaux et alliages de transition conduit à une décomposition maintenant classique de χ_m , K et $(T_1 T)^{-1}$ en différentes contributions^(1,2).

1 - DECOMPOSITION DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE
MOLAIRE χ_m

Dans les métaux et alliages de transition la susceptibilité magnétique comprend une partie diamagnétique et une partie paramagnétique. La partie diamagnétique est la somme de deux contributions :

- la susceptibilité diamagnétique de Landau des électrons de conduction :

$$\chi_L = -\frac{1}{2} (\gamma_e h)^2 N(E_F) (m^2/3m^*{}^2) \quad (1)$$

- la susceptibilité diamagnétique des ions-coeurs :

$$\chi_{dia}^c = -(e^2/6m_c^2) \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (2)$$

(3)

J.BUTTERWORTH a calculé cette contribution diamagnétique dans le cas du Vanadium métallique et trouvé qu'elle était pratiquement indépendante de la concentration dans le système V-Cr.

.../...

Il donne comme valeur :

$$\chi_{\text{dia}} = - 15 \cdot 10^{-6} \quad \text{uem/mole}$$

Cette valeur est très faible comparée aux contributions paramagnétiques et nous la considérerons comme constante dans la phase cubique du système V-Ru.

La partie paramagnétique de χ_m est la somme de trois contributions :

$$\chi_{\text{par}} = \chi_s + \chi_d + \chi_{\text{vv}} \quad (3)$$

χ_s est la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction-s. Dans le modèle de bande rigide le plus simple pour les métaux de transition, on suppose que les bandes s et d sont distinctes au niveau de Fermi et qu'il leur correspond les densités d'états $N_s(E_F)$ et $N_d(E_F)$. La contribution des électrons-s peut alors être estimée à partir d'un modèle d'électrons libres et on a à $T = 0$:

$$\chi_s = \frac{1}{2} (\gamma_e \hbar)^2 N_s(E_F) \quad (4)$$

Il y a eu différentes estimations de faite pour cette contribution en ce qui concerne le Vanadium métallique et nous prendrons la plus récente de E.VON MEERWALL⁽⁴⁾

$$\chi_s = 20 \cdot 10^{-6} \quad \text{uem/mole}$$

Etant donné que la bande s est plate et a une faible densité d'états nous considérerons cette valeur comme constante dans les alliages $V_x\text{Ru}_{1-x}$ qui nous intéressent

et également comme indépendante de la température.

χ_d est la susceptibilité de Pauli des électrons-d, comme χ_s on peut dans l'approximation que nous avons faite l'écrire sous la forme :

$$\chi_d = \frac{1}{2} (\gamma_e \hbar)^2 N_d(E_F) \quad (5)$$

Pour connaître sa valeur, nous estimons la susceptibilité de spin totale $\chi_{spin} = \chi_s + \chi_d$ à partir des mesures du coefficient de chaleur spécifique électronique γ :

$$\chi_{spin}^o = \frac{3}{4} \left(\frac{\gamma_e \hbar}{\pi k_B} \right)^2 \gamma = 13,65 \cdot 10^6 \gamma \text{ (mJ K}^{-1} \text{mole}^{-1}) \quad (6)$$

Pour le Vanadium pur, cela nous donne :

$$\chi_d = 115 \cdot 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

Pour les alliages $V_x Ru_{1-x}$ nous avons reporté sur le tableau A.1 les valeurs de χ_{spin}^o estimées à partir des mesures de γ de R.FLUKIGER⁽⁵⁾ et les valeurs de χ_d qui s'en déduisent en retranchant χ_s . Il faut remarquer que dans cette estimation nous négligeons l'augmentation d'échange qui peut exister du fait d'un mélange s-d ainsi que la diminution qui peut résulter du fait de l'interaction électron-phonon. Ceci entraîne des corrections à la valeur de χ_{spin}^o qui peuvent être estimées en posant :

$$\chi_{spin} = \frac{\chi_{spin}^o}{(1+\lambda)(1-\mu)} \quad (7)$$

où λ est la constante de couplage électron-phonon que l'on peut relier d'après la théorie de MAC MILLAN⁽⁶⁾

à la température de Debye θ_D , à l'interaction de Coulomb μ^* et à la température de transition supraconductrice T_C par l'expression :

$$\lambda = \frac{1,04 + \mu^* \ln(\theta_D / 1,45 T_C)}{(1 - 0,62 \mu^*) \ln(\theta_D / 1,45 T_C) - 1,04} \quad (8)$$

et μ la correction due à l'échange :

$$\mu = \frac{\mu^*}{1 - \mu^* \ln(E_F / k \theta_D)} \quad (9)$$

Mais comme nous l'avons trouvé lors de précédentes études sur des alliages de transition⁽⁷⁾ ces deux corrections ont tendance à se compenser et les valeurs de χ_d estimées à partir de χ_{spin}^0 non corrigé sont souvent une bonne approximation.

χ_{VV} est la susceptibilité paramagnétique orbitale de VAN VLECK qui vient de la dégénérescence orbitale des états atomiques-d. Si n et m sont les indices des bandes et $\underline{k}$ le vecteur d'onde de l'électron ce terme est donné dans l'approximation des liaisons fortes par la formule⁽²⁾ :

$$\chi_{\text{VV}} = \frac{1}{4} (\gamma_e \hbar)^2 \sum_{\underline{k}} \sum_{n,m} \frac{f(E_{n,k}) - f(E_{m,k})}{(E_{m,k} - E_{n,k})} |\langle n\underline{k} | \underline{L} | m\underline{k} \rangle|^2 \quad (10)$$

où f est la fonction de Fermi.

Ce terme dépend donc de la forme de la bande et de son occupation. Une valeur approchée de cette contribution est donnée par :

$$\chi_{\text{VV}} \approx \frac{1}{4} \frac{(\gamma_e \hbar)^2}{\Delta E} \frac{N_O N_i}{N_O + N_i} \quad (11)$$

où N_0 et N_1 représentent le nombre d'états occupés et inoccupés par atome dans la bande et $\overline{\Delta E}$ une largeur de bande moyenne. Ce terme sera donc important lorsque le niveau de Fermi est près du milieu de la bande et d'autant plus que la bande est étroite. C'est justement le cas pour le Vanadium pour lequel nous trouvons :

$$\chi_{VV} = 176 \cdot 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

A partir des courbes expérimentales de χ et γ (fig.A.1) pour les alliages V_xRu_{1-x} $0 < x < 0,5$ nous obtenons pour χ_m de l'alliage la décomposition reportée sur le tableau A.1 et représentée sur la figure A.2.

2 - DECOMPOSITION DU DEPLACEMENT DE KNIGHT DU NOYAU ⁵¹V

Aux différentes contributions de la susceptibilité magnétique molaire χ_m on peut faire correspondre dans les mêmes approximations des contributions au déplacement de Knight qui se met ainsi sous la forme :

$$K_{obs} = K_{dia} + K_s + K_d + K_{VV} \quad (12)$$

K_{dia} est très faible dans les métaux, pour le Vanadium métallique il a été estimé par E.VON MEERWALL⁽⁴⁾ par rapport à une référence de $NaVO_3$. Il a trouvé :

$$K_{dia} = - 0,02\%$$

Compte tenu de sa faible valeur, nous pouvons le considérer comme constant dans la série d'alliages V_xRu_{1-x} .

.../...

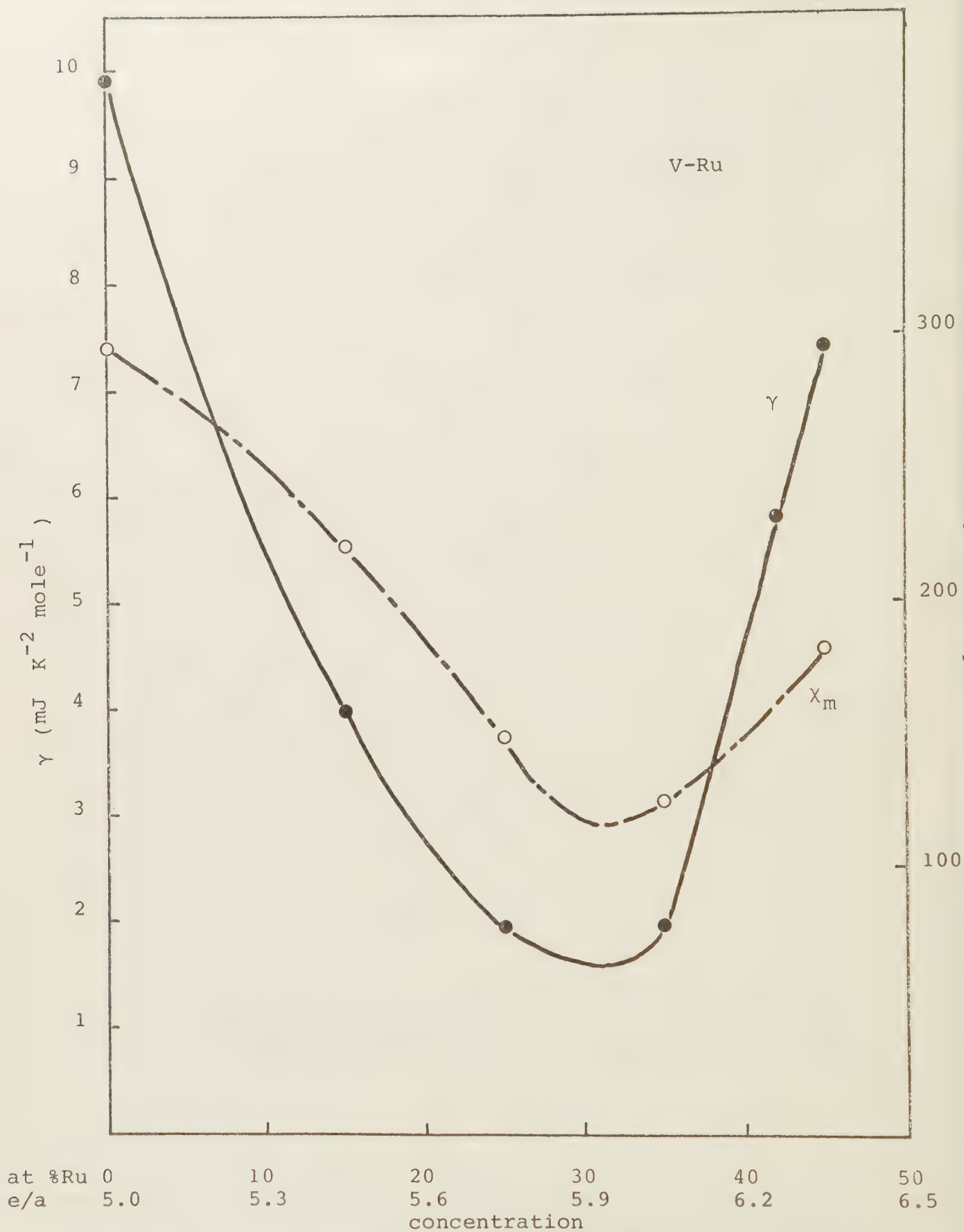


FIGURE A1 - Variation de la chaleur spécifique électronique (ref. 5) et de la susceptibilité magnétique (ref. 7) des alliages V-Ru de 0 à 50 at%Ru.

TABLEAU A-1

Décomposition de la susceptibilité magnétique des alliages $V_{1-x}Ru_x$ (x de 0 à 0,5).

concentration (at % Ru)	χ_m	χ_{dia}	χ_s	γ	χ_{spin}	χ_d	χ_{VV}
0	298	-15	20	9,9	135	115	176
5	280	-15	20	7,5	102	82	193
10	250	-15	20	5,5	75	55	190
15	221	-15	20	3,95	54	34	182
20	187	-15	20	2,75	37	17	165
25	149	-15	20	1,93	26	6	138
30	118	-15	20	1,6	22	2	111
35	125	-15	20	1,93	26	6	114
40	150	-15	20	4,6	63	43	102
45	182	-15	20	7,4	101	81	96
50	125	-15	20	3,55	48	28	92

- χ est exprimé en 10^{-6} uem mole⁻¹
- γ est exprimé en mJ K⁻² mole⁻¹
- pour χ_m et γ nous avons pris les résultats des mesures de A. Treyvaud et R. Flukiger et interpolé à partir de la figure A1 pour avoir des valeurs tous les 5 atomique %. Pour χ_m de V pur nous avons pris la valeur de M. Shimizu⁽¹⁰⁾.

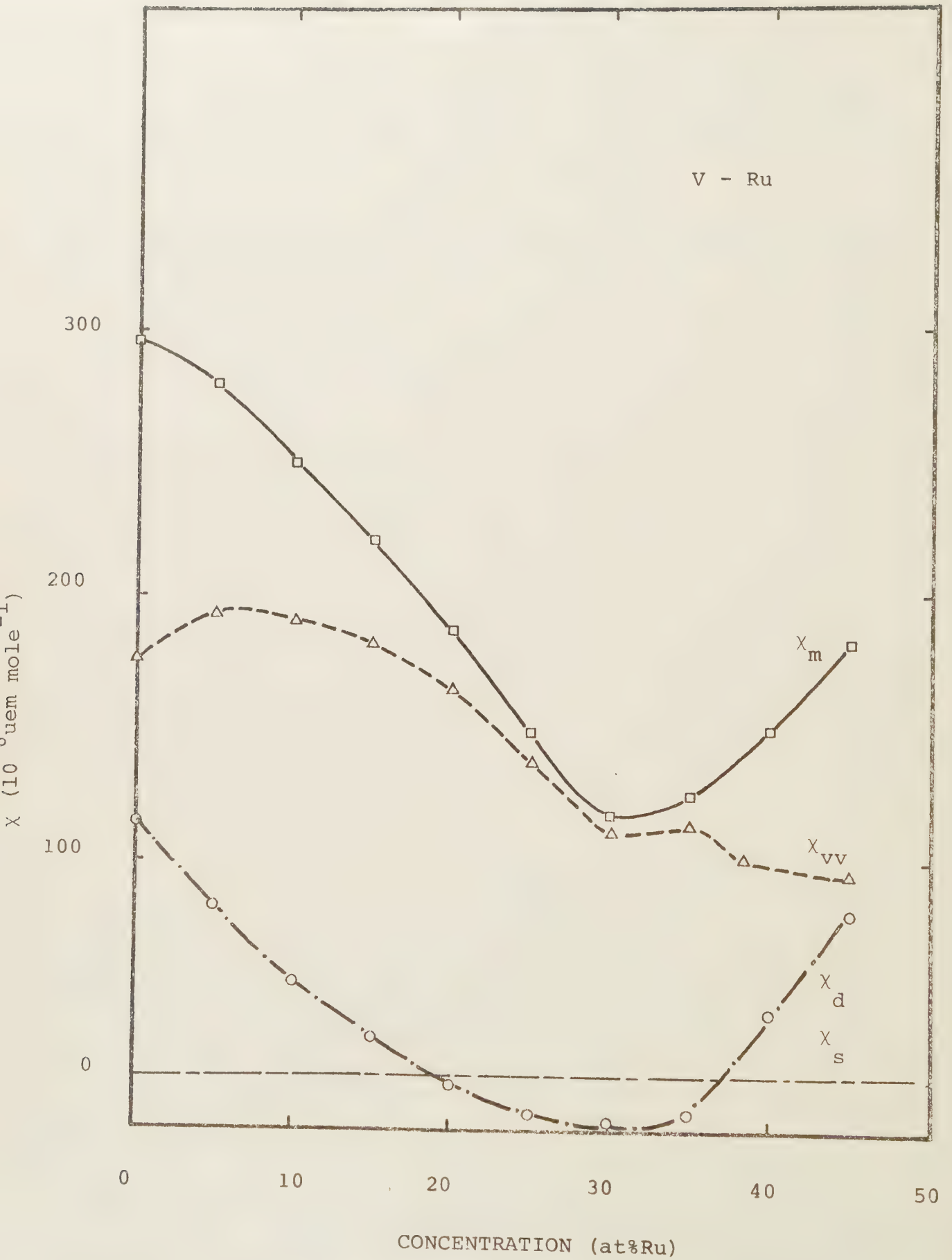


FIGURE A.2 - Différentes contributions à la susceptibilité paramagnétique des alliages $V_x Ru_{1-x}$

Pour la suite des calculs nous ne considérerons que la partie paramagnétique qui est beaucoup plus importante et que nous pouvons écrire :

$$K = K_s + K_d + K_{vv} = \frac{1}{\mu_B N} H_{hfs}^s \chi_s + H_{hfs}^d \chi_d + H_{hfs}^{orb} \chi_{vv} \quad (13)$$

où H_{hfs}^s est le champ hyperfin de contact exprimé en oe/μ_B

H_{hfs}^d le champ hyperfin-d de polarisation de coeur exprimé en oe/μ_B

et H_{hfs}^{orb} le champ hyperfin orbital par unité de moment cinétique orbital.

H_{hfs}^s et H_{hfs}^{orb} sont positifs et peuvent généralement être considérés comme indépendants de la température alors que H_{hfs}^d est négatif.

Pour le Vanadium pur, les valeurs les plus récentes estimées pour ces champs hyperfins sont celles de E.VON MEERWALL et D.S.SCHREIBER⁽⁴⁾ :

$$H_{hfs}^s = 2,68 \cdot 10^5 \text{ oe}/\mu_B \quad H_{hfs}^d = -1,13 \cdot 10^5 \text{ oe}/\mu_B$$

$$H_{hfs}^{orb} = 2,26 \cdot 10^5 \text{ oe}/\mu_B$$

Normalement dans l'approximation de la bande rigide on suppose que ces champs hyperfins ne varient pas avec e/a .

Si nous utilisons ces valeurs de champ hyperfin et les différentes contributions à la susceptibilité magnétique molaire que nous avons trouvé au paragraphe précédent,

.../...

nous pouvons estimer les différentes contributions au déplacement de Knight et par conséquent une valeur de $K_V^{\text{estimée}}$. Nous avons reporté cette décomposition dans le tableau A.2 et nous avons comparé $K_V^{\text{estimé}}$ et $K_V^{\text{observé}}$ sur la figure A.3.

Nous voyons sur ce tableau et sur la figure A.3 que l'accord entre la valeur estimée à partir du modèle de bande rigide et la valeur observée de K_V est bon pour le Vanadium pur et les alliages V_xRu_{1-x} pour $x > 0,25$. Par contre pour les faibles concentrations en Ruthénium, nous observons une divergence assez grande entre ces deux valeurs. Nous pensons que celà peut s'expliquer par l'effet d'écrantage de l'excès de charge des atomes de Ruthénium par une partie des électrons-d apportés en plus par ces atomes dans l'alliage. Il est donc préférable de prendre un modèle avec la même structure de bande près du Vanadium et du Ruthénium mais la bande au site Ru étant déplacée vers les basses énergies de façon à tenir compte de l'excès de densité électronique locale $\Delta\rho$ qui sert à l'écrantage. Il est possible d'estimer la valeur de $\Delta\rho$ pour les faibles concentrations en Ruthénium à partir des mesures de déplacement de Knight K^V en supposant que les variations de K^V avec la concentration C dans ce domaine sont essentiellement dues aux contributions χ_d^V et K_d , les autres contributions restant constantes. Un calcul simple développé par E.VON MEERWALL⁽⁴⁾ pour V-Mn nous donne :

$$\Delta\rho = b (Z-5)^2 \quad (14)$$

où Z est le nombre d'électrons de conduction du soluté ($Z = 8$ dans le cas du Ruthénium) et $b = 0,14$ (valeur obtenue à partir de la droite de la figure II.4 d'équation

.../...

TABLEAU A-2

Décomposition du déplacement de Knight de V^{51} dans les alliages $V_{1-x}Ru_x$ (x de 0 à 0,5).

concentration (at % Ru)	K_{dia} (%)	K_s (%)	K_d (%)	K_{VV} (%)	$K_V^{estimé}$ (%)	$K_V^{mesuré}$ (%)
0	-0,020	0,096	-0,230	0,730	0,576	0,580
5	-0,020	0,096	-0,164	0,791	0,703	0,598
10	-0,020	0,096	-0,110	0,779	0,745	0,625
15	-0,020	0,096	-0,068	0,746	0,754	0,641
20	-0,020	0,096	-0,034	0,676	0,718	0,645
25	-0,020	0,096	-0,012	0,566	0,630	0,624
30	-0,020	0,096	-0,004	0,455	0,527	0,590
35	-0,020	0,096	-0,012	0,467	0,531	0,543
40	-0,020	0,096	-0,086	0,418	0,408	0,460
45	-0,020	0,096	-0,162	0,394	0,308	0,342
50	-0,020	0,096	-0,056	0,377	0,397	0,342

Nous avons pris pour K_V^{obs} nos valeurs expérimentales interpolées à partir de la figure A3 pour avoir des valeurs tous les 5 atomique pourcent.

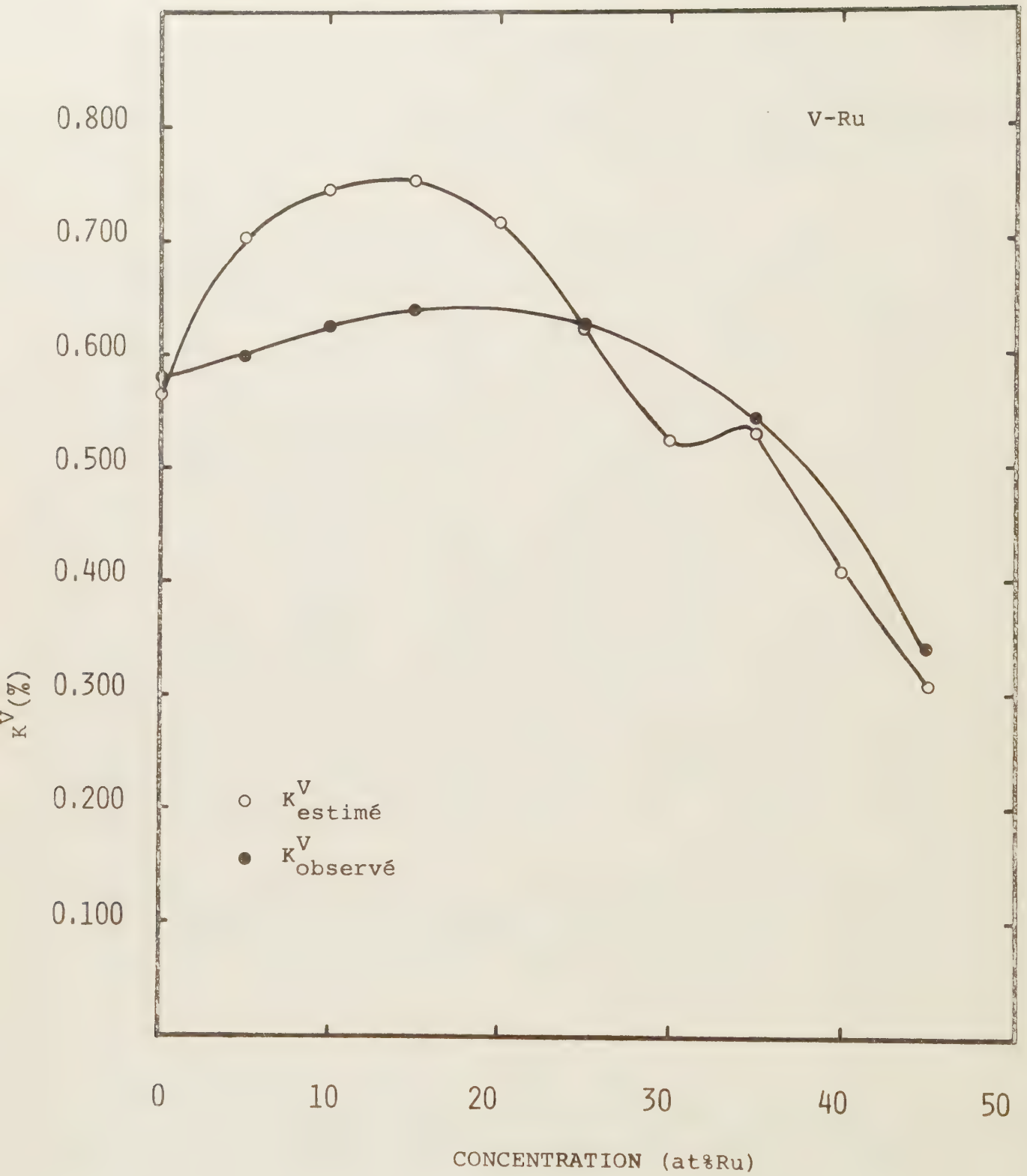


FIGURE A.3 - Déplacement de Knight K^V dans les alliages V-Ru

$$\left[\frac{\Delta K_V}{\Delta \frac{e}{a}} \right]_5 = C \left[1 - b (Z - 5) \right] \quad (15)$$

Pour le Ruthénium dans le Vanadium nous obtenons la valeur $\Delta\rho \cong 1,26$ électrons par atome de Ruthénium. Il n'y a donc que 58% des trois électrons apportés en plus par atome de Ruthénium qui vont dans la bande d contre 75% dans le cas du Manganèse dans le Vanadium.

La proportion des électrons en excès du soluté par rapport au solvant qui restent localisés au site du soluté pour écranter l'excès de charge du soluté ΔZ augmente donc avec

ΔZ . La valeur de $\Delta\rho$ ainsi estimée n'est valable que pour les faibles concentrations en Ru, et il est vraisemblable qu'elle diminue lorsque la concentration en Ruthénium augmente du fait du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques. En terme de susceptibilité magnétique, le modèle ci-dessus revient à considérer des susceptibilités locales différentes aux sites V, χ^V et aux sites Ru, χ^{Ru} . Le déplacement de Knight K^V de V^{51} est alors donné par :

$$K^V = K_S^V + K_d^V + K_{VV}^V = \alpha \chi_S^V + \beta \chi_d^V + \gamma \chi_{VV}^V \quad (16)$$

Pour χ_S^V et K_S^V il est raisonnable de prendre les valeurs du Vanadium pur et de les considérer comme constantes dans l'alliage. La contribution χ_{VV} est en gros proportionnelle à l'inverse de la largeur moyenne de la bande d et par conséquent certainement plus élevée au site V qu'au site Ru, la bande 3d étant plus étroite que la bande 4d. Dans un faible intervalle de concentration près du Vanadium pur on peut donc considérer que χ_{VV}^V est constant et égal à sa valeur dans le Vanadium pur. La variation de $\chi(C)$ pour C très petit est donc essentiellement due au terme $\chi_d^V(C)$.

Le rapport
$$\left[\frac{d K^V(C)}{d \chi(C)} \right]_{C \rightarrow 0} = \beta' = \frac{H_{\text{effectif}}^d}{\mu_B N} \quad (17)$$

va donc nous donner une valeur du champ hyperfin-d effectif H_{eff}^d au site V. A partir des courbes expérimentales $K^V(C)$ et $\chi(C)$, nous trouvons

$$H_{\text{eff}}^d \cong - 0,55 \cdot 10^5 \text{ oe} / \mu_B$$

Cette valeur est plus faible que la valeur obtenue pour le Vanadium pur $H_{\text{hfs}}^d = - 1,13 \cdot 10^5 \text{ oe} / \mu_B$. En fait cette différence traduit l'existence au site V dans l'alliage d'une susceptibilité locale χ_d^V inférieure à sa valeur moyenne dans l'alliage donc l'existence d'un excès de densité électronique au site Ru pour l'écrantage de l'excès de charge ΔZ .

Le fait le plus important à relever de cette analyse est l'importance de la contribution orbitale qui prédomine dans le déplacement de Knight, la contribution de polarisation de coeur ne devenant importante que vers 45 at% de Ru. Ceci explique que le déplacement de Knight K^V soit pratiquement indépendant de la température dans ce domaine ce qui n'est pas le cas dans le domaine où existe la transition électro-nique étudiée au chapitre II.

3 - ANALYSE DU TAUX DE RELAXATION SPIN-RESEAU $R^V = (T_1 T)^{-1}$

En utilisant toujours le même modèle nous devons tenir compte pour analyser le taux de relaxation spin-réseau $(T_1 T)^{-1}$ des contributions de contact -s, de polarisation de coeur-d et orbitale-d. Dans le cas d'une symétrie cubique on a la relation⁽²⁾.

$$R = (T_1 T)^{-1} = 4 \pi \gamma_n^2 \frac{k_B}{\hbar} \left\{ \left[N_S(E_F) H_{hfs}^s \right]^2 + q \left[N_d(E_F) H_{hfs}^d \right]^2 + p \left[N_d(E_F) H_{hfs}^{orb} \right]^2 \right\} \quad (18)$$

où $N_S(E_F)$ et $N_d(E_F)$ sont les densités d'états au niveau de Fermi et q et p des facteurs de réduction qui tiennent compte de l'occupation relative des orbitales-d, Γ_3 et Γ_5 au niveau de Fermi. Ces facteurs sont donnés par les expressions⁽²⁾

$$q = \frac{1}{3} \left[f(\Gamma_5) \right]^2 + \frac{1}{2} \left[1 - f(\Gamma_5) \right]^2$$

$$p = \frac{2}{3} f(\Gamma_5) \left[2 - \frac{5}{3} f(\Gamma_5) \right] \quad (19)$$

où $f(\Gamma_5)$ est l'occupation relative des orbitales Γ_5 . La valeur $f(\Gamma_5) = \frac{3}{5}$ correspond à une égale contribution des orbitales et est généralement adoptée pour calculer p et q.

La contribution de contact-s à la relaxation peut se déduire de la contribution s au déplacement de Knight $K_S^V = 0,10\%$ en utilisant la relation de KORRINGA⁽⁸⁾

$$K^2 T_1 T = S$$

$$\text{avec } S = \gamma_e^2 (4 \pi \gamma_n^2 k_B)^{-1} \quad (20)$$

nous trouvons ainsi $R_s = (T_1 T)^{-1} = 0,26 \text{ (secK)}^{-1}$
qui correspond à une densité d'états-s au niveau de
Fermi : $N_s(E_F) = 0,32 \text{ état eV}^{-1} \text{ at}^{-1} \text{ (par spin)}$

Nous pouvons mettre l'expression (18) sous la forme :

$$R - R_s = 4 \pi \gamma_n^2 k_B \hbar \left[q (H_{hfs}^d)^2 + p (H_{hfs}^{orb})^2 \right] \left[N_d(E_F) \right]^2 \quad (21)$$

Prenant alors pour q et p , respectivement les valeurs
0,2 et 0,4 correspondant à $f = \frac{3}{5}$ et pour les champs hyper-
fins les valeurs du V pur déjà utilisées pour le dépla-
cement de Knight, nous pouvons estimer à partir des mesures
de R^V la densité d'états locale-d, au site V , $N_d(E_F)$. Il
est alors intéressant de comparer la valeur ainsi obtenue
à celle estimée à partir des mesures de γ de R.FLUKIGER
et al⁽⁵⁾. Nous avons reporté les résultats de cette esti-
mation sur le tableau A3 et la figure A4. Quand c'était pos-
sible nous avons corrigé la valeur de γ pour l'interaction
électron-phonon en utilisant pour la constante de couplage
électron-phonon λ la valeur calculée selon la théorie de
MAC MILLAN⁽⁶⁾ à partir des mesures de T_c et θ_D de R.FLUKI-
GER et al⁽⁵⁾. La densité d'états-d ainsi obtenue $[N_d(E_F)]^*$
est une valeur moyenne pour l'alliage qu'il est intéressant
de comparer avec la valeur locale $N_d(E_F)$ déduite des me-
sures de relaxation.

Nous voyons sur le tableau A3 que les mesures de $\gamma/(1+\lambda)$ et
 $(T_1 T)^{-1}$ donnent pratiquement la même valeur pour la densité
d'états-d du Vanadium pur. Quand on introduit du Ruthénium
on trouve que la densité d'états locale au site V devient
plus faible que la densité d'états moyenne, ce qui confirme
les résultats de l'analyse du déplacement de Knight.

TABLEAU A-3

$N_d(E_F)^*$: densité d'états-d estimée à partir des mesures de γ de R. Flukiger et al⁽⁵⁾

$N_d(E_F)^V$: densité d'états-d locale au site V estimée à partir des mesures du taux de relaxation $(T_1T)^{-1}$ de V⁵¹.

C (at % Ru)	$(T_1T)^{-1}$ (sec K) ⁻¹	$N_d(E_F)^V$ état eV ⁻¹ at ⁻¹	γ mJ K ⁻² mole ⁻¹	λ	$N_d(E_F)^*$ état eV ⁻¹ at ⁻¹
0	1,22	1,09	9,9	0,6	1,77(0,99)
5	0,63	0,68	7,5		1,27
10	0,46	0,50	5,5		0,85
15	0,31	0,25	3,95		0,52
25	0,20	0	1,93		0,09
35	0,28	0,16	1,93		0,09
42	1,02	0,97	5,7	0,50	0,89(0,48)
45	2,57	1,69	7,4	0,55	1,25(0,69)

- Les nombres entre parenthèses correspondent à des valeurs de $N_d(E_F)^*$ obtenues à partir de $\gamma / (1 + \lambda)$ où λ est calculé d'après la théorie de Mac Millan avec les mesures de T_c et θ_D de R. Flukiger et al⁽⁵⁾.

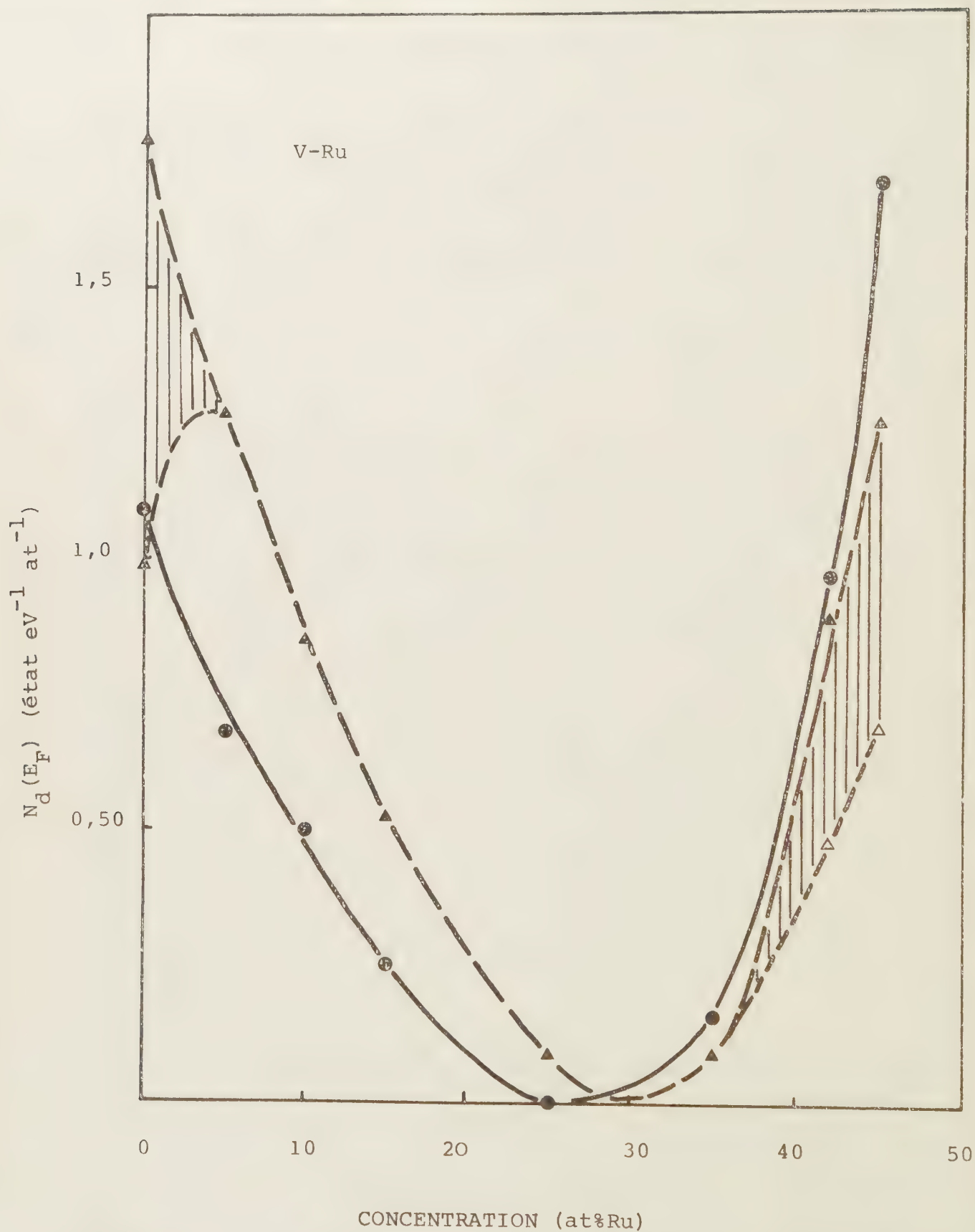


FIGURE A4

- $\bullet$ Densité d'états d locale au site V (d'après $(T_1 T)^{-1}$)
- $\blacktriangle$ Densité d'états d moyenne (d'après γ)
- $\triangle$ Densité d'états d moyenne (d'après γ corrigé pour l'interaction électronique)

Cette situation est observée tant qu'on reste dans la phase désordonnée, puis dès qu'on arrive dans la phase ordonnée B2 cette tendance est inversée et la densité d'états locale au site V devient beaucoup plus importante que la densité moyenne. Nous pensons que cette différence de comportement est à associer avec la structure de bande caractéristique des phases ordonnées B2 (CsCl)⁽⁹⁾.

Nous avons développé plus en détail cette analyse au chapitre II.

Il est également possible à partir de la formule (21) d'estimer les contributions de spin-d, R_d et orbitale d, R_{orb} à la relaxation spin-réseau en utilisant les mêmes valeurs de champ hyperfins que précédemment et pour $f = \frac{3}{5}$ ($q = 0, 2$, $p = 0, 4$). Nous avons reporté sur le tableau A4 les résultats de cette décomposition. Nous constatons que dans le Vanadium pur, c'est la contribution orbitale qui est prédominante. Quand on introduit du Ru, la densité d'états-d diminue et les contributions R_d et R_{orb} également, ainsi vers le minimum de densité d'états-d c'est le terme s de contact R_s qui devient prépondérant.

Dans la phase B2, la densité d'états augmente à nouveau fortement et c'est le terme orbital R_{orb} qui constitue la contribution dominante à la relaxation.

Nous pensons que cette analyse du taux de relaxation est qualitativement correcte mais quantitativement il faut rester prudent étant donné les différentes estimations que l'on trouve dans la littérature pour les champs hyperfins. Nous avons pris pour notre part les valeurs de E.VON MEERWALL et al⁽⁴⁾ qui correspondent à un terme-s relativement important par rapport à des estimations précédentes de J.BUTTERWORTH⁽³⁾. Ceci explique que nous trouvons une valeur nulle pour la densité d'états-d à 25 at% Ru ce qui est certainement faux.

Il n'en reste pas moins que cette méthode d'analyse de χ_m , K et $(T_1 T)^{-1}$ à partir d'un modèle de bande rigide, dans

TABLEAU A4

Différentes contributions au taux de relaxation spin-réseau $R^V = (T_1 T)^{-1}$ de V^{51} dans les alliages $V_{1-x}Ru_x$

C (at%Ru)	R^V $(\text{sec}^\circ\text{K})^{-1}$	R_s $(\text{sec}^\circ\text{K})^{-1}$	R_d $(\text{sec}^\circ\text{K})^{-1}$	R_{orb} $(\text{sec}^\circ\text{K})^{-1}$
0	1,22	0,26	0,10	0,85
5	0,63	0,26	0,04	0,33
10	0,46	0,26	0,02	0,18
15	0,31	0,26	0,004	0,036
25	0,20	0,26	0	0
35	0,28	0,26	0,002	0,018
42	1,02	0,26	0,08	0,68
45	2,57	0,26	0,25	2,05

l'approximation des liaisons fortes donne déjà des informations intéressantes sur les propriétés électro-niques locales des alliages de métaux de transition. Les divergences à ce modèle constituent également en soit une information sur le comportement local au site observé par rapport aux propriétés moyennes de l'alliage tirées des mesures de γ et χ . Elles peuvent nous orienter vers des méthodes d'analyses plus élaborées. (C.P.A. par exemple) notamment dans le cas, comme ici pour V-Ru, où les deux éléments constituant l'alliage ont une différence de valence importante ce qui entraîne une différence importante des propriétés locales sur ces deux sites.

BIBLIOGRAPHIE - ANNEXE

- 1 - A.M.CLOGSTON, V.JACCARINO, Y.YAFET, Phys.Rev.
134 A 650 (1964)
- 2 - A.NARATH, Review article in hyperfine Interac-
tions, Ed A.J.FREEMAN, R.B.FRANKEL (1967)
- 3 - J.BUTTERWORTH, Proc.Phys.Soc. 83, 71 (1964)
- 4 - E.VON MEERWALL, D.S.SCHREIBER, Phys.Rev.
B,3,1 (1971)
- 5 - R.FLUKIGER, F.HEINIGER, J.MULLER
11th Conf.L.T.P. 1021 (1968)
- 6 - W.L.MAC MILLAN, Phys.Rev. 167,331 (1968)
- 7 - M.BERNASSON, P.DESCOUTS, R.FLUKIGER, A.TREYVAUD
Solid State Com. 8, 837 (1970)
- 8 - J.KORRINGA Physica 16, 601 (1950)
- 9 - J.YAMASHITA, S.ASANO, Prog.Theor.Phys.
48, 2119 (1972)
- 10 - M.SHIMIZU, T.TAKAHASHI, A.KATSUKI, J.Phys.Soc.
Jap. 18, 1192 (1963)

REPertoire DES TABLEAUX

TABLEAUX	PAGES
II.1 - Structure cristalline, T_c , T_k , γ dans les alliages V-Ru de structure B2	35
II.2 - T_c , χ_m , K , $(T_1T)^{-1}$ pour $V_{55}Ru_{45}$ c.c et B2 ...	50
II.3 - $(T_1T)^{-1}$ dans les alliages V-Ru B2-tetragonal	66
II.4 - T_c , T_k , γ , λ , χ_m , K , $(T_1T)^{-1}$ pour $V_{52}Ru_{48}$, B2 et B2-tetragonal	67
II.5 - Densité d'états $N_d(E_F)$ dans les alliages V-Ru B2-tetragonal	72
III.1 - Quelques données supraconductrices, électroniques et cristallines concernant La-cfc, La_3In et La_3Tl	85
III.2 - T_c et a pour les alliages La_3XC et $La_3X_{1-y}X'_y$	92
III.3 - T_c dans le système $La_3In_{1-y}Tl_y$	99
III.4 - K^{In} , $(T_1T)^{In}$ et χ_m pour différentes valeurs de T dans La_3In	111
III.5 - K^{Tl} , χ_m pour différentes valeurs de T dans La_3Tl	113
III.6 - Résultats RMN dans les alliages $La_3X_{1-y}X'_y$ et La_3XC	116
III.7 - Analyse de K et χ_m dans La_3In et La_3Tl	137
A.1 - Analyse de χ_m dans les alliages V-Ru	157
A.2 - Analyse de K^V dans les alliages V-Ru	161
A.3 - Densité d'états $N_d(E_F)$ dans les alliages V-Ru	167
A.4 - Analyse de $R^V = (T_1T)^{-1}$ dans les alliages V-Ru	170

REPERTOIRE DES FIGURES

FIGURES	PAGES
I.1 - Spectromètre de RMN continue VARIAN	8
I.2 - Diagramme d'ensemble du spectromètre continu	9
I.3 - Sondes de mesure pour les basses températures	11
I.4 - Spectromètre de RMN pulsée	12
I.5 - Diagramme d'ensemble du spectromètre pulsé ..	13
II.1 - γ et T_c vs e/a dans les alliages V-Ru	19
II.2 - χ_m vs e/a dans les alliages V-X	20
II.3 - K_V vs e/a dans les alliages V-X	22
II.4 - $[\Delta K_V / \Delta(e/a)]$ vs e/a dans les alliages V-X ...	24
II.5 - Courbe de densité d'états du Vanadium pur ...	25
II.6 - $(T_1 T)^{-\frac{1}{2}}$ pour V^{51} dans les alliages V-X	28
II.7 - $[\rho(T)/\rho(405K)]$ et χ_m vs T dans les alliages V-Ru presque équiatomiques	31
II.8 - T_c , T_k , γ dans les alliages V-Ru de structure B2	32
II.9 - χ_m vs T dans les alliages V-Ru de structure B2	37
II.10 - Signaux d'absorption de V^{51} dans la phase B2	40
II.11 - Signaux d'absorption de V^{51} en fonction de T recuit pour $V_{55}Ru_{45}$	42
II.12 - Signal d'absorption de V^{51} dans $V_{52}Ru_{48}$ B2 ..	43
II.13 - Signal d'absorption de V^{51} dans $V_{52}Ru_{48}$ B2-tétragonal	45
II.14 - Signal d'absorption de V^{51} dans $V_{52}Ru_{48}$ c.c .	46
II.15 - K_{iso}^V vs concentration dans les alliages V-Ru écrouis et recuits	47
II.16 - $(T_1 T)^{-\frac{1}{2}}$ vs concentration dans les alliages V-Ru écrouis et recuits	48
II.17 - Analyse des signaux d'absorption de V^{51} dans $V_{55}Ru_{45}$ (anisotropie)	55
II.18 - Analyse des signaux d'absorption de V^{51} dans $V_{55}Ru_{45}$ (raies élém.)	56

II.19	- K_V vs concentration dans les alliages V-Ru B2	64
II.20	- Courbe de densité d'états de VMn et TiFe ...	76
III.1	- C/T vs T^2 dans La_3In et La_3Tl	86
III.2	- θ_D vs T dans La_3In et La_3Tl	87
III.3	- $\ln(C_{es}/\gamma T_C)$ vs T_C/T dans La_3In et La_3Tl	88
III.4	- $\Delta C/T$ vs T dans La_3In et La_3Tl	90
III.5	- $D(t) = H_C/H_O - (1-t^2)$ vs $t^2 = (T/T_C)^2$ dans La_3In et La_3Tl comparé à La cfc	91
III.6	- H_{c2} vs T dans La_3In et La_3Tl	100
III.7	- χ_m vs T dans La_3In et La_3Tl	102
III.8	- χ_m vs T dans $La_3X_{1-y}X'_y$	103
III.9	- $K^{In,Tl}$ vs T dans La_3In et La_3Tl	108
III.10	- Signaux d'absorption de $In^{113,115}$ et $Tl^{203,205}$	110
III.10'	- K^{In} vs T dans $La_3In_{1-y}Tl_y$	117
III.11	- K^{Tl} vs T dans $La_3In_{1-y}Tl_y$	118
III.12	- K^{Ga} et χ_m vs T dans $AuGa_2$ et V_3Ga	123
III.13	- Structures Cu_3Au , $AuGa_2$ et $\beta-W$	126
III.14	- 12 premiers voisins de l'atome X dans V_3X ..	127
III.15	- 12 premiers voisins de l'atome X dans La_3X .	128
III-16	- Schéma simple de structure de bande pour La_3In	129
III.17	- $K^{In,Tl}$ vs χ_m dans La_3In et La_3Tl	132
III.18	- (T_1T) vs T pour In^{115} dans La_3In	134
III.19	- $(T_1T)^{-1}$ vs χ_{pd}^2 pour In^{115} dans La_3In	136
A.1	- γ et χ_m vs concentration dans les alliages V-Ru	156
A.2	- Différentes contributions à χ_m vs e/a dans les alliages V-Ru	158
A.3	- K_{obs}^V et K_{est}^V dans les alliages V-Ru	162
A.4	- $N_d(E_F)$ vs e/a dans les alliages V-Ru	168

